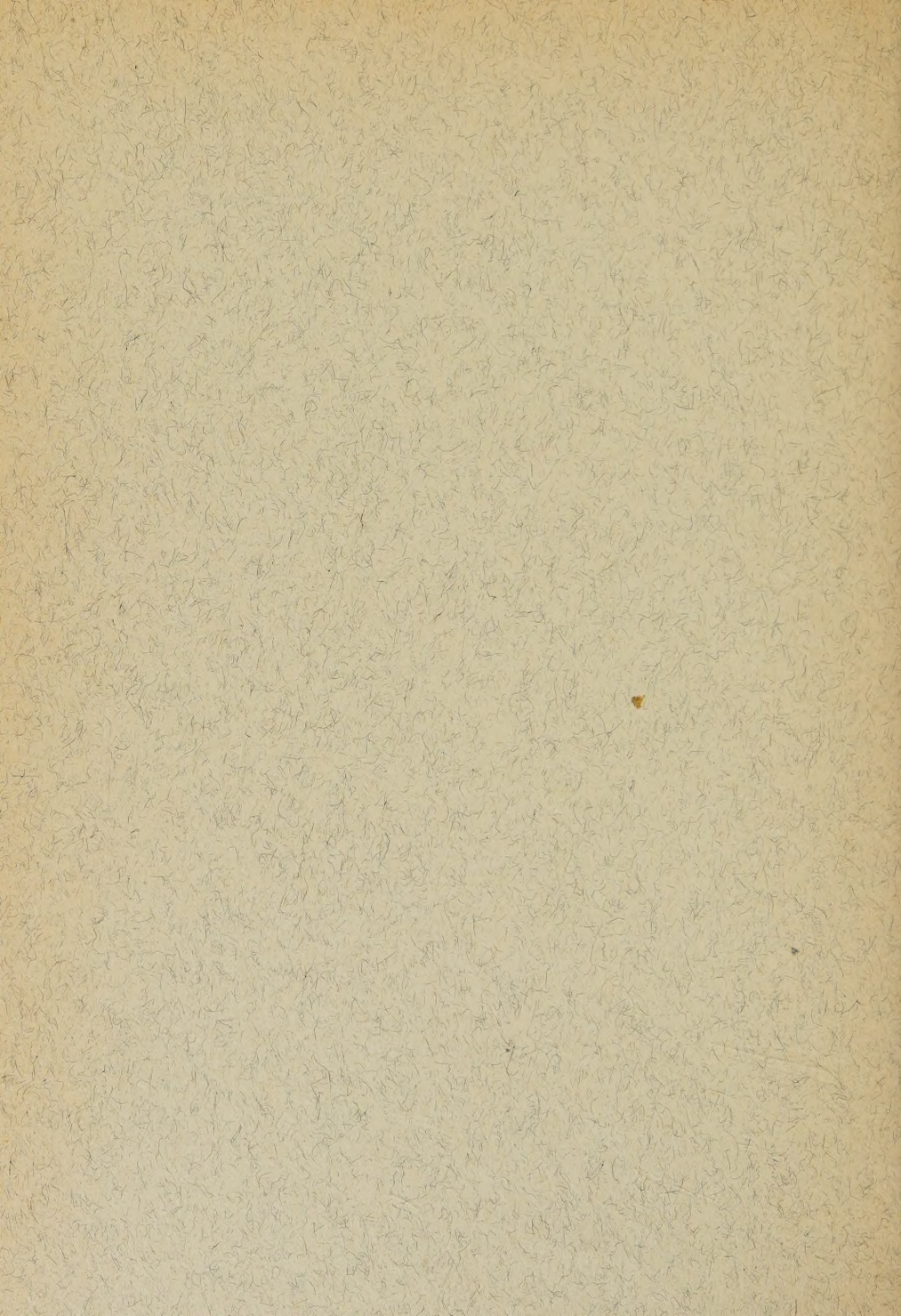


Heinz Luchterhand

UNTERSUCHUNGEN DER INFRAROTSPEKTREN
AN ALKALI - UND ERDALKALIHALOGENIDEN
ADSORBIERTER ORGANISCHER MOLEKÜLE

1965

Frankfurt am Main 1966





Digitized by the Internet Archive
in 2026



Untersuchungen der Infrarotspektren an Alkali- und Erdalkali-
halogeniden adsorbierter organischer Moleküle

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von
Heinz Luchterhand
aus Neubrandenburg

Frankfurt am Main 1965

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Frankfurt am Main

Dekan: Prof.Dr.H.Lehmann

Erster Berichterstatter: Prof.Dr.H.Hartmann

Zweiter Berichterstatter: Prof.Dr.W.Martienssen

Tag der mündlichen Prüfung: 15./16.6.1965

Inhaltsübersicht

I	Einleitung	5
II	Experimenteller Aufbau	9
	1. Küvette	9
	2. Reinigung der Substanzen	13
	3. Das Ultrarotspektrometer	14
III	Spektren von an Alkali- und Erdalkalihalogenen adsorbiertem p-Benzochinon	15
	1. IR-Spektren des adsorbierten p-Benzochinon	15
	a) adsorbiert an Fluoriden	15
	b) adsorbiert an Chloriden und Bromiden	21
	2. Zuordnung der Wellenzahlen zu Normalschwingungen und Symmetrieklassen in p-Benzochinon	23
	a) Schwingungsanalyse aus anderen Arbeiten	23
	b) Berechnung von Kraftkonstanten und Normalschwingungen im freien p-Benzochinon nach der Wilson-Methode	27
	b 1) Säkulargleichung in kartesischen Koordinaten	27
	b 2) Symmetrie des p-Benzochinon und Auswahlregeln	28
	b 3) Säkulargleichung in inneren Koordinaten	29
	b 4) Aufspaltung der Säkulargleichung durch Einführung innerer Symmetriekoordinaten	33
	b 5) Kraftkonstantenberechnung aus den Symmetrieklassen b_{2u} und b_{3u}	41
	b 6) Berechnung der Wellenzahlen in den Raman-aktiven Symmetrieklassen a_g und b_{1g}	
	3. Zuordnung und Diskussion der Wellenzahlen des an Fluoriden adsorbierten p-Benzochinon	47
	a) adsorbiert an NaF	48
	b) adsorbiert an BaF ₂	51
	c) zur Berechnung der Kraftkonstanten und Wellenzahlveränderungen	52
	4. Elektronenspektren des adsorbierten p-Benzochinon	54

IV	IR-Spektren adsorbierter Benzoesäure	58
V	IR-Spektren des adsorbierten Phenol	65
VI	Zusammenfassung	71
VII	Literaturverzeichnis	72
VIII	Anhang (Programm zur Berechnung der Kraft- konstanten)	74

I Einleitung

Die Auswertung der Infrarot- und Raman-Spektren trägt zur Aufklärung der Molekülstruktur bei. So können mit bekannten Normalfrequenzen isotoper Moleküle die Kraftkonstanten auch größerer Moleküle berechnet werden (1,2). Es wird dabei als Näherung angenommen, daß bei isotopen Molekülen zwar die Massen-, nicht aber die Kraftverhältnisse verschieden sind.

Bei Einwirkung äußerer Kräfte, die u. a. im flüssigen und festen Zustand, bei Wasserstoffbrückenbindungen (3) und bei der Adsorption vorliegen, werden die Kraftverhältnisse im Molekül und damit auch die Spektren beeinflusst.

In der vorliegenden Arbeit werden die Infrarotspektren an Alkali- und Erdalkalihalogeniden adsorbierter organischer Moleküle gemessen und die auftretenden Veränderungen gegenüber den Infrarotspektren der freien Moleküle diskutiert. Die Halogenide werden im Hochvakuum in einer Küvette auf IR durchlässige Unterlagen aufsublimiert. Die zu untersuchende Substanz, die sich in einem mit der Küvette verbundenen Gefäß konstanter Temperatur befindet, wird aus der Dampfphase an den aufsublimierten Schichten adsorbiert.

Im IR-Spektrum der adsorbierten Moleküle sind folgende Veränderungen zu erwarten:

- a) Frequenzverschiebungen, die insbesondere für die Normalschwingungen der den Gitterionen der Oberfläche direkt benachbarten Atomgruppen des Moleküls auftreten sollten.
- b) Veränderungen der integralen Absorption $\left(\int \epsilon_v dv = \frac{\pi N}{3c} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)^2 \right)$ derjenigen Normalschwingungen, bei denen sich die Abteilung des Dipolmoments nach den Normalkoordinaten $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)$ im adsorbierten Zustand stärker ändert.
- c) Bei enger Wechselwirkung des Moleküls mit dem Adsorber verringert sich in der neuen Normallage die Molekülsymmetrie. Bei Molekülen, die ein Symmetriezentrum besitzen, gehören die infrarotaktiven, Raman-aktiven und inaktiven Normalschwingungen des Moleküls zu verschiedenen Symmetrieklassen der Punktgruppe des entsprechenden Moleküls. Es sollten jetzt im Infrarotspektrum der adsorbierten Substanz infolge Symmetrierniedrigung neue Banden auftreten, die im freien Molekül nur Raman-aktiv oder inaktiv waren.

- d) Es müssen weiterhin neue Pendelschwingungsfrequenzen auftreten, die den bei der Adsorption eingefrorenen Rotations- und Translationsfreiheitsgraden zuzuordnen sind. Es ist zu erwarten, daß die Wellenzahlen dieser Schwingungen, deren Lage natürlich von der Stärke der Adsorption abhängig ist, kleiner als die Wellenzahlen der inneren Normalschwingungen sind.

Ein Vergleich der Spektren im freien und adsorbierten Zustand, unter Berücksichtigung der angeführten Punkte, liefert einen Beitrag zur Zuordnung der gemessenen Frequenzen zu den Deformations- und Valenzschwingungen in den einzelnen Symmetrieklassen des Moleküls.

Um IR-Spektren adsorbierter Moleküle gut messen zu können, muß der Adsorber folgende Ansprüche erfüllen:

- a) Fehlende Eigenabsorption im Bereich der Normalschwingungen des adsorbierten Moleküls.
- b) Der Durchmesser der Adsorberpartikel muß kleiner als die Wellenlänge im zu untersuchenden Spektralgebiet (3μ - 15μ) sein, da sonst einsetzende Streuung (4) einen starken Untergrund im zu messenden Spektrum verursacht.
- c) Der Adsorber muß eine sehr große Oberfläche ($\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$) besitzen (5).

De Boer und Mitarbeiter (6) berichten in einigen Arbeiten über Adsorptionsmessungen an vakuumsublimierten Erdalkalihalogenuhlen. Diese Adsorber, die zusammen mit Alkalihalogeniden auch in dieser Arbeit verwandt wurden, erfüllen die obengenannten Bedingungen. Die Ergebnisse de Boers, die bei der Konstruktion der Kuvette berücksichtigt wurden und für die spätere Diskussion der Spektren von Bedeutung sind, seien kurz zusammengefaßt:

Die auf eine Glasunterlage aufsublimierten Erdalkalihalogenuhlen besitzen eine sehr große spezifische Oberfläche bis zu $300 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Oberfläche ist bei gleicher Sublimationsgeschwindigkeit bis zu Mengen von 5 mg auf 100 cm^2 Unterlage der Salzmenge proportional. Die spezifische Oberfläche ist dabei um so größer, je schneller die Sublimation erfolgt. An den aufsublimierten Erdalkalihalogenuhlen wurden die spektroskopisch zu untersuchenden Stoffe aus der Dampfphase adsorbiert. Die Elektronenspektren der adsorbierten Stoffe zeigten, daß die Oktaederoberflächen der bei der Sub-

limation gebildeten Mikrokristalle mit Fluorionen besetzt sind. Aus den Veränderungen der Elektronenspektren gegenüber den normalen Spektren der Substanzen im nichtadsorbierten Zustand wurde weiterhin auf die Lage der adsorbierten Moleküle zur Oberfläche und auf die Stärke der Adsorption geschlossen. Für das adsorbierte p-Nitrophenol zeigte das Spektrum, daß sich zunächst eine erste Schicht adsorbierter Moleküle bildet, bei der die OH Dipole elektrostatisch an den Fluorionen der Oberfläche gebunden sind. Dies führt zu einer Verschiebung der bei $3160 \text{ \AA}$ liegenden Bande des freien p-Nitrophenols nach $3650 \text{ \AA}$ in Richtung der bei $4000 \text{ \AA}$ liegenden Bande des p-Nitrophenolations. Auf die erste Schicht folgt eine durch Van der Waals-Kräfte adsorbierte zweite Schicht, die bei $3160 \text{ \AA}$ absorbiert.

Für die Adsorption des Phenols infolge Dipolbindung der OH-Gruppe zu den Cl Ionen eines NaCl Kristalles berechnete de Boer eine Adsorptionsenergie von 2.37 Kcal/Mol . Für die Adsorption an NaF erhält man 3.60 Kcal/Mol . Die ebenfalls zur Adsorptionsenergie beitragenden Anteile durch Van der Waals-Kräfte, elektrostatische Polarisierung und Abstoßungskräfte sind wesentlich kleiner (6). Es ist also zu erwarten, daß es bei der Adsorption zu ähnlichen Wellenzahlverschiebungen der im IR-Spektrum bei 3600 cm^{-1} liegenden OH Valenzschwingung kommt, wie sie bei Wasserstoffbrückenbindungen mit $200 \text{ cm}^{-1} - 600 \text{ cm}^{-1}$ gemessen wurden (3).

Untersuchungen über die Infrarotspektren organischer Stoffe, welche an Alkali- und Silberhalogeniden adsorbiert waren, sind von Karagounis und Peter (7) durchgeführt worden. Sie brachten die in feindisperser Form liegenden Salze mit einer ätherischen Lösung bekannter Konzentration der zu untersuchenden Substanz zusammen. Nach Abdampfen des Äthers wurde das Präparat unter ständigem Schütteln über den Schmelzpunkt der auszubreitenden Substanz erhitzt, die sich dann gleichmäßig über die Oberfläche der Salze verteilte. Die derart behandelten Salze wurden dann in der üblichen Weise zu Tabletten gepreßt und die Infrarotspektren der an ihnen mit bekannter Belegungsdichte adsorbierten Substanzen gemessen. Infrarotspektren an Fluoriden adsorbierter organischer Substanzen konnten von Karagounis und Peter nicht gemessen werden, da sie aus diesen Salzen gepreßten Tabletten bei einer Stärke von $0,5 \text{ mm}$ unterhalb 1300 cm^{-1} bereits

eine geringere Durchlässigkeit als 20 % besitzen. Gerade bei der Adsorption an Fluoriden ist jedoch wegen des kleinen Fluorions die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Molekül und Adsorber besonders groß, so daß hier die stärksten Veränderungen im IR-Spektrum der adsorbierten Substanz zu erwarten sind. Eine Übersicht der bisher erschienenen Arbeiten über Infrarotspektren organischer Substanzen, welche an hochdispersem SiO_2 adsorbiert waren, gibt Sheppard (5). Wegen Eigenabsorption des Adsorbers können jetzt nur in bestimmten Spektralbereichen Spektren der adsorbierten Substanzen gemessen werden. In einer ausführlichen Arbeit von Sheppard und Yates (8) sind die Banden der bei -195°C adsorbierten Moleküle (H_2 , CH_4 , C_2H_6 und C_2H_2) teilweise nur als schwache Schultern an den Ausläufen breiter Eigenabsorptionsbanden des Adsorbers zu erkennen. In den IR-Spektren erscheinen auch durch Wechselwirkung mit dem Adsorber induzierte Raman-Schwingungen dieser Moleküle.

Aus einer kurzen Mitteilung von Kozirowsky und Folman (9) geht hervor, daß sie IR-Spektren von Substanzen untersuchen, die wie bei uns an vakuumsublimierten Halogeniden adsorbiert werden.

Von den in dieser Arbeit gemessenen IR-Spektren an Alkali- und Erdalkalihalogeniden adsorbierter Moleküle werden die Spektren des p-Benzochinon, der Benzoesäure und des Phenol etwas ausführlicher behandelt.

Da für das p-Benzochinon in vorliegenden Arbeiten (10, 11, 12) keine einheitliche Zuordnung der gemessenen Wellenzahlen zu allen Normalschwingungen des Moleküls besteht, sollen aus bekannten IR-Wellenzahlen des p-Benzochinon und des deuterierten p-Benzochinon die Kraftkonstanten nach der Wilson-Methode berechnet werden.

Mit jetzt bekannten Kraftkonstanten können dann die im Raman-Gebiet liegenden Normalschwingungen des Moleküls berechnet werden.

Die Ergebnisse sollen mit den im IR-Spektrum des adsorbierten p-Benzochinon erhaltenen Wellenzahlen und den daraus näherungsweise berechneten neuen Kraftkonstanten diskutiert werden.

II Experimenteller Aufbau

1. Küvette

Von de Boer und Mitarbeiter (6) wurden maximal 5 mg CaF_2 auf 100 cm^2 Glasoberfläche aufsublimiert. An dieser Salzmenge wurden etwa 1 mg o-Nitrophenol adsorbiert.

Die für infrarotspektroskopische Untersuchungen erforderliche Substanzmenge beträgt etwa 1 mg. Die Fläche einer KBr Tablette, in der die zu untersuchende Substanz eingebettet ist, beträgt 3 cm^2 . Um Spektren normaler Intensität von adsorbierten Substanzen zu messen, sind also 5 mg Salz auf 3 cm^2 Unterlage zu sublimieren. Es war fraglich, ob die Oberfläche und damit adsorbierte Menge von 5 mg Salz sublimiert auf 3 cm^2 ähnlich groß wie die Oberfläche der auf 100 cm^2 sublimierten gleichen Salzmenge ist. In der entwickelten Küvette kann auf 8 im Strahlengang unmittelbar aufeinanderfolgende Oberfläche aufsublimiert werden, so daß sich jetzt 4 - 8 mg Salz auf 18 cm^2 gleichmäßig verteilen. Bei Verdoppelung der auf diese Fläche sublimierten Salze (4 auf 8 mg) vergrößerte sich die Intensität einzelner Banden in den noch zu beschreibenden IR-Spektren der adsorbierten Substanzen um den Faktor 1.4 - 1.6. Bei der Sublimation gleicher Salzmenngen auf 100 cm^2 Unterlage hatte de Boer noch etwa den Faktor 2 erhalten.

Abb. 1 zeigt die Küvette mit der Aufdampfanlage und dem Anschluß zum Hochvakuum. Eine Aufnahme der von der Vakuumapparatur getrennten Küvette mit einer Ansicht ihres inneren Aufbaus gibt die Abb. 2. Die Küvette wurde aus einem leicht zu bearbeitenden Messingblock (8 x 7.5 x 5 cm) gedreht. Ihre Oberflächen wurden aus vakuumtechnischen Gründen galvanisch mit einer mehrere μ dicken Goldschicht überzogen.

Das zu sublimierende Salz wurde als alkoholische Paste auf den mittleren Teil der Heizspirale A, die aus 0.1 mm dickem Tantaldraht gewickelt waren, gestrichen. Die Küvette wurde dann vakuumdicht abgeschlossen mit der Hochvakuumlage verbunden und einige Stunden bis auf etwa $5 \cdot 10^{-6}$ Torr evakuiert.

Die Heizspiralen lagen den 4 Oberflächen der beiden als Unterlage für die zu sublimierenden Salze verwendeten KBr Tabletten B und den Oberflächen der NaCl Fenster C im Abstand von etwa 1 cm direkt gegenüber. Sie waren durch mit Heizperlen isolierte Führungen D in der angegebenen Lage gehalten. Die KBr Ta-

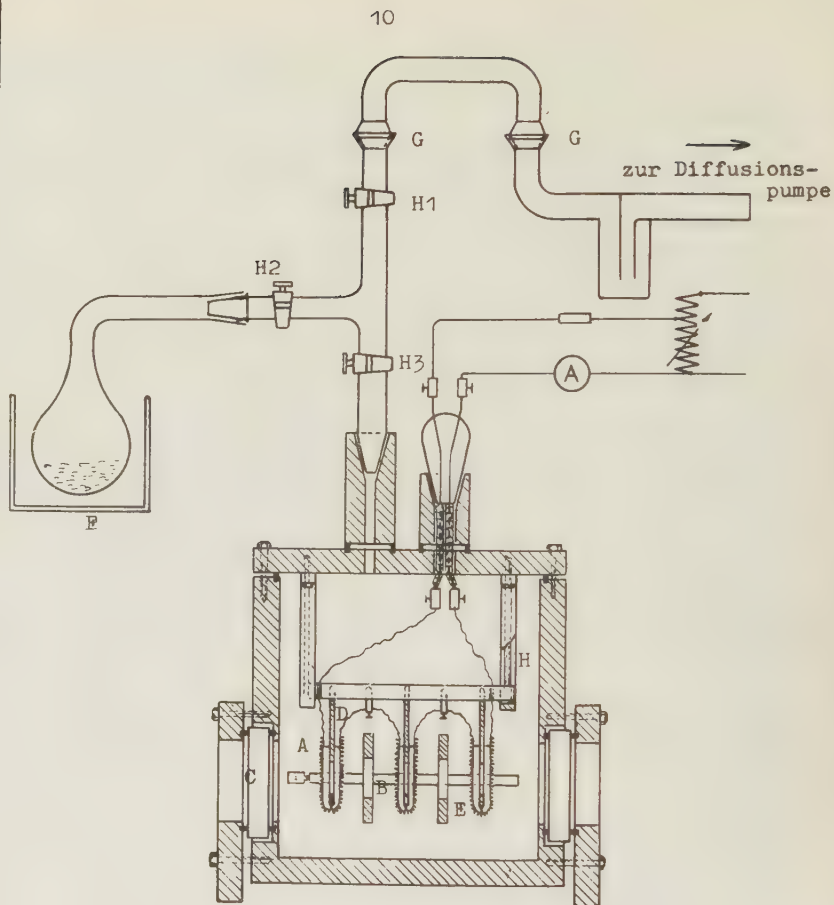


Abb.1 Küvette mit der Aufdampfanlage und dem Anschluß zum Hochvakuum.

bletten waren in einer Halterung E so angeordnet, daß sie später im Probenraum des Spektrometers zentral im Strahlengang lagen.

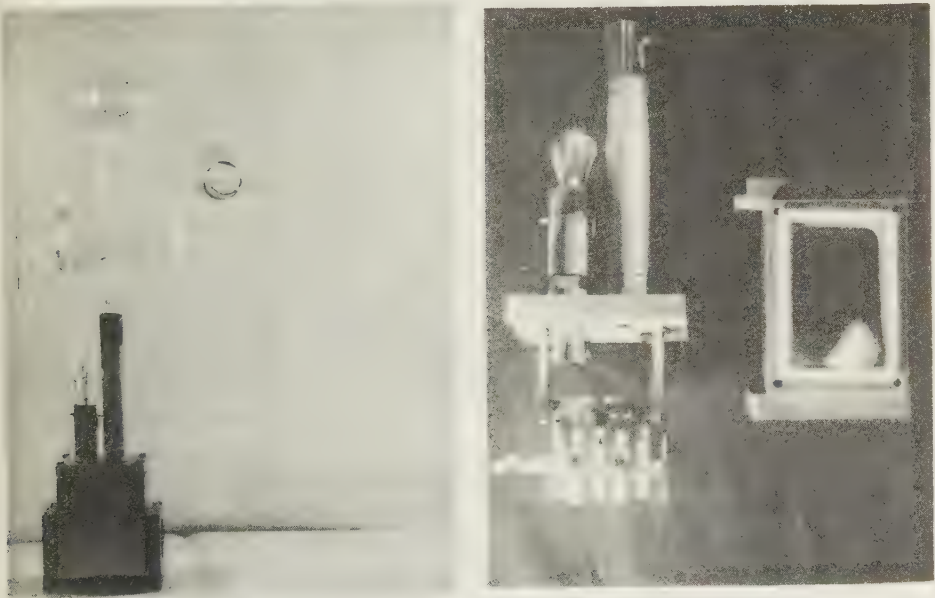


Abb. 2 a) geschlossene Küvette b) innerer Aufbau
 Maßstab 1 : 5 Maßstab 1 : 2

Zur Sublimation selbst wurde die Heizspirale möglichst schnell (~ 15 sec) auf die in Tabelle 1 angegebene Stromstärke gebracht und diese 20 sec aufrechterhalten. Die zur Sublimation erforderlichen Stromstärken wurden durch Vorversuche ermittelt.

Tabelle 1

Salz	Schmelzpunkt ($^{\circ}\text{C}$)	Stromstärke (A)
KBr	747	0.53
KCl	770	0.55
NaCl	802	0.58
NaF	992	0.65
BaF ₂	1300	1.25
CaF ₂	1392	1.30

Einige Minuten nach der Sublimation wurde die Verbindung der Küvette zur Diffusionspumpe über H1 geschlossen und die Verbindung zum Vorratsgefäß über H2 geöffnet. Die zu untersuchende Substanz gelangte also jetzt mit ihrem durch das Temperaturnbad F bestimmten Dampfdruck in die Küvette und wurde an den sublimierten Salzsichten adsorbiert. Nachdem sich das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hatte, wurde die geschlossene Küvette über Kugelschliffe G von der Vakuumapparatur getrennt. Die Aufdampfanlage wurde durch Schütteln der Küvette über eine Führung H aus dem Strahlengang an eine am Deckel befindliche Vertiefung gebracht. Danach konnte das Infrarotspektrum der adsorbierten Substanz im Spektralbereich zwischen 650 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} im Unicam SP 100 gemessen werden. Die Zeiten bis zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes wurden für jede Substanz für eine Temperatur des Vorratsgefäßes (10°C) durch einen Vorversuch bestimmt. Es wurde dabei jeweils die Zeit gemessen, nach der die Intensitäten im Infrarotspektrum bei offener Verbindung zum Vorratsgefäß konstant blieben. Für das p-Benzochinon und Phenol war das nach etwa 10 Minuten, für die Benzoessäure, die einen wesentlich kleineren Dampfdruck besitzt, nach etwa 3 Stunden der Fall.

Die KBr Tabletten, welche die Unterlage für die sublimierten Salze bildeten, wurden zu jedem Versuch neu hergestellt. Um die störenden Wasserbanden bei 3400 cm^{-1} in den KBr Tabletten zu verringern, wurde das feingepulverte Salz einige Stunden auf 350°C erhitzt und dann sofort zu Tabletten gepreßt (5 Minuten auf 300 Kg/cm^2).

Die ebenfalls bedampften NaCl Fenster der Küvette wurden nach jedem Versuch sorgfältig poliert und dann weiter verwendet.

Die Elektronenspektren des an NaF und BaF_2 adsorbierten p-Benzochinon wurden mit derselben Küvette am CARY 100 gemessen. Es konnten bei der Sublimation von nur 0.3 mg Salz auf die NaCl Fenster der Küvette intensive Spektren des adsorbierten p-Benzochinon gemessen werden.

2. Reinigung der Substanzen

Bei den durchgeführten Adsorptionsmessungen würden besonders Verunreinigungen größeren Dampfdruckes in der zu untersuchenden Substanz stören. Die weitere Reinigung der Substanzen (Phenol p.a. und Benzoesäure p.a., p-Benzochinon 98 %) erfolgte durch Sublimation nach untenstehender Anordnung.

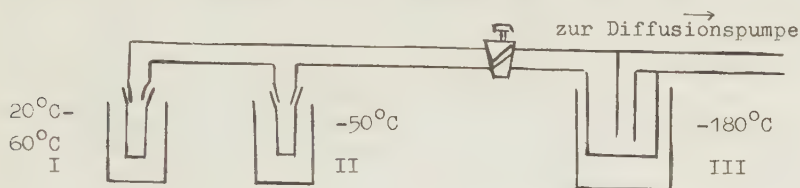


Abb. 3

p-Benzochinon und Phenol haben bei Zimmertemperatur einen Dampfdruck von $\sim 10^{-1}$ Torr (13). Für die späteren Messungen wurden die sich in II abscheidenden Kristalle benutzt.

Die Benzoesäure, die einen wesentlich geringeren Dampfdruck (der kleinste gemessene Wert beträgt $5 \cdot 10^{-2}$ Torr bei 60°C , 14) besitzt, wurde feingepulvert in I 2 Stunden auf 60°C erhitzt. Verunreinigungen größeren Dampfdruckes werden so entfernt (geringe Abscheidungen in III) und für die Messungen die in I verbleibende Benzoesäure benutzt.

Es können natürlich auch Verunreinigungen geringeren Dampfdruckes stören. Wird bei ihrer Adsorption eine größere Energie frei, so verdrängen sie die zunächst adsorbierten Moleküle. Bei längerer Verbindung mit dem Adsorber würde ihr Spektrum immer stärker hervortreten. Dies zeigt auch folgender Versuch:

Es wurde zunächst das IR-Spektrum von an 5 mg NaF adsorbiertem p-Dichlorbenzol gemessen. Danach wurden aus einem zweiten Gefäß 1 Minute und später 12 Minuten Phenol hinzugelassen. Die Intensität im Spektrum des adsorbierten p-Dichlorbenzols ging über 60 % auf 10 % zurück. Dafür erschien das Spektrum des jetzt adsorbierten Phenols mit noch zu besprechenden Veränderungen der Wellenzahlen gegenüber dem freien monomeren Phenol. Von dem durch Wechselwirkung der OH Dipole mit den Fluorionen stärker adsorbiertem Phenol wurde das p-Dichlorbenzol verdrängt.

3. Das Ultrarotspektrometer

Die IR-Spektren wurden mit dem selbstregistrierenden Ultrarotspektrometer SP 100 der Firma Unicam (Baujahr 1956) gemessen. Es ist dies ein Doppelstrahlgerät mit optischem Nullabgleich, in dem die Durchlässigkeit der zu untersuchenden Substanz in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgezeichnet wird. Als Strahlungsquelle wird ein Nernststift verwandt. Die spektrale Energieverteilung des Nernststiftes variiert in dem zu untersuchenden Spektralbereich ($2.5\mu - 25\mu$) um etwa den Faktor 10^3 . Eine magnetische Spaltsteuerung der bilateralen symmetrischen Spalte ermöglicht, daß ohne Probe stets die gleiche Energiemenge den Strahlungsempfänger (Golay-Detektor) trifft. Der Monochromator wird von einem NaCl Prisma gebildet, das in der üblichen Littrow-Aufstellung aufgebaut ist. Die Streustahlung unterhalb 650 cm^{-1} liegt bei 5 %, so daß Messungen der in diesem unteren Spektralbereich liegenden wenig intensiven Deformationsschwingungen (aus der Ebene) für die vorliegenden Adsorptionsmessungen (die adsorbierte Menge ist begrenzt) nur schwer auswertbar sind.

Die Genauigkeit der gemessenen Wellenzahlen beträgt bei $650\text{ cm}^{-1} \pm 1\text{ cm}^{-1}$, bei $3300\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$. Das Spektrometer wurde mit dem Polystyrolspektrum geeicht.

Eine genauere Beschreibung des Gerätes und anderer für IR-Messungen wichtiger Einzelheiten gibt W. Brügel (4).

III Spektren von an Alkali- und Erdalkalihalogeniden adsorbiertem p-Benzochinon

1. IR-Spektren des adsorbierten p-Benzochinon

Das p-Benzochinon hat für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen von IR-Spektren aus der Dampfphase adsorbierter Moleküle den sehr günstigen Dampfdruck von 10^{-1} Torr bei 20°C . Daher können auch bei erniedrigten Temperaturen des Vorratsgefäßes in relativ kurzen Zeiten die IR-Spektren bei kleineren Belegungsichten gemessen werden.

Das p-Benzochinon hat ein Symmetriezentrum, so daß die Raman- und infrarotaktiven Schwingungen zu verschiedenen Symmetrieklassen gehören. Da das Molekül mit seinen C = O Gruppen große lokale Dipolmomente besitzt, ist bei der Adsorption eine starke Wechselwirkung mit den Ionen der Gitteroberfläche zu erwarten. Es können also, wie bereits in der Einleitung angegeben wurde, im Infrarotspektrum des adsorbierten p-Benzochinon infolge Symmetrierniedrigung Schwingungen auftreten, die im freien Molekül nur Raman-aktiv oder inaktiv waren.

a) p-Benzochinon adsorbiert an Fluoriden

Abb. 4 zeigt die Spektren des aus der Dampfphase an etwa 7 mg NaF und 7 mg BaF_2 adsorbierten p-Benzochinon zusammen mit dem Spektrum des festen p-Benzochinon in einem KBr Preßling. Die Temperatur des Vorratsgefäßes betrug bei diesem Versuch 5°C , während die Küvette auf Zimmertemperatur (20°C) war. Nach etwa 10 Minuten war das Adsorptionsgleichgewicht erreicht.

Abb. 5 zeigt die Spektren, nachdem die Küvette 24 Stunden mit dem Hochvakuum in Verbindung stand und damit das weniger fest adsorbierte p-Benzochinon abgepumpt war.

In Abb. 6 sind die in einem weiteren Versuch bei verschiedenen Belegungsichten an stets derselben Salzschrift gemessenen Spektren wiedergegeben.

Alle Spektren des adsorbierten p-Benzochinon besitzen einen Untergrund von 40 - 50 %, der im wesentlichen auf Reflexionsverluste an den in der Küvette hintereinanderliegenden 8 Oberflächen zurückzuführen ist.

Die Spektren wurden mehrfach an verschiedenen dicken Salzschriften und bei verschiedenen Belegungsichten gemessen. Sie waren bezüglich Anzahl und Lage der Absorptionsbanden völlig reproduzierbar.

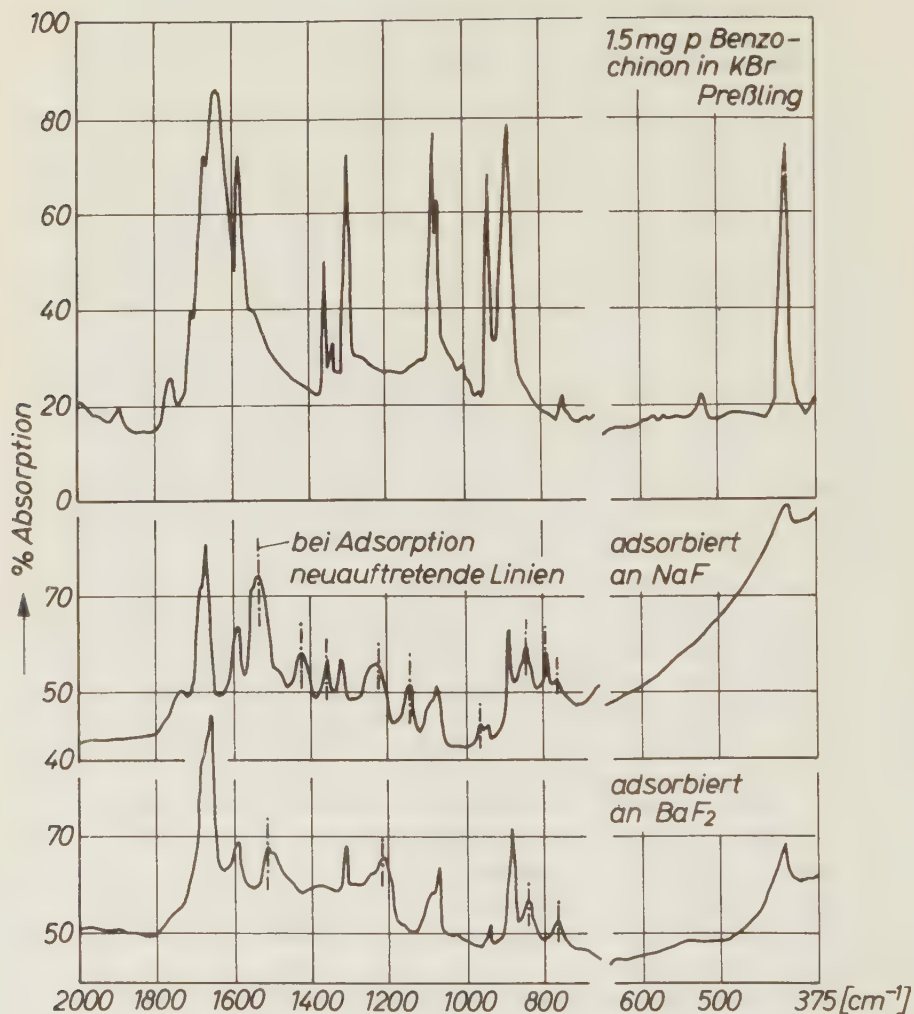


Abb.4 IR-Spektren von p-Benzochinon in KBr und adsorbiert an NaF und BaF₂

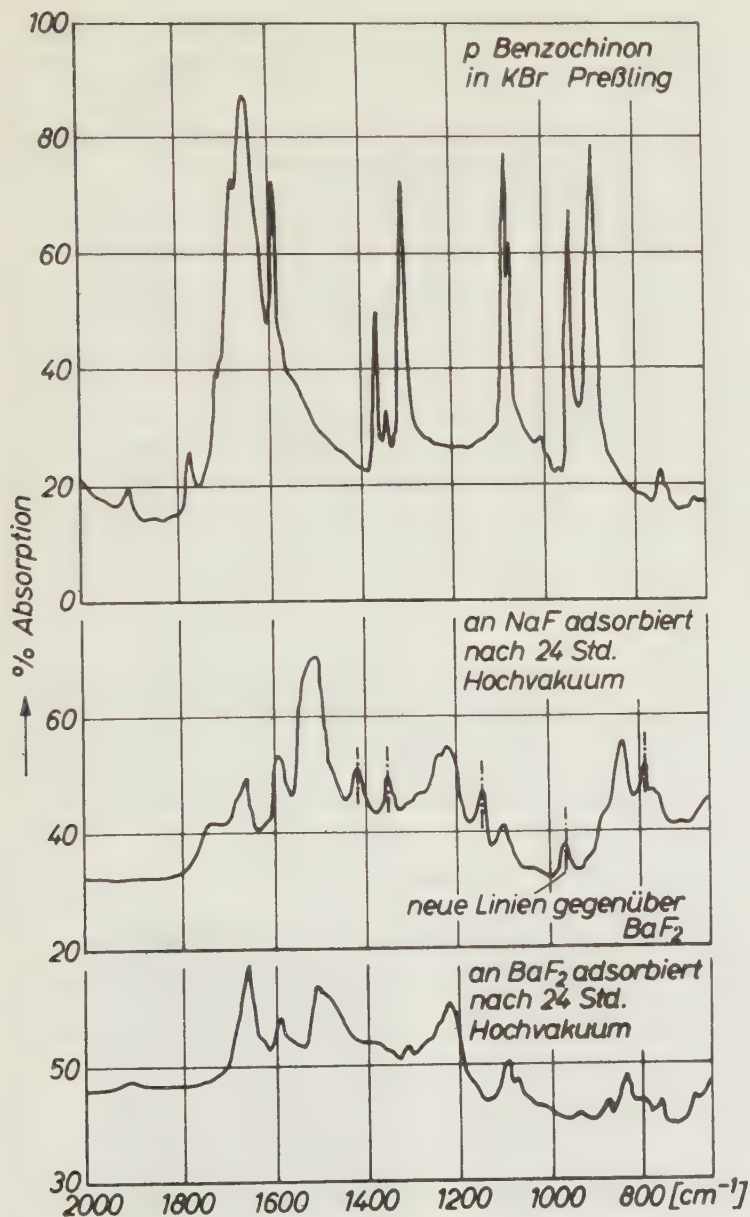


Abb.5 Die Spektren von Abb.4 nach 24 stündiger Ver-
bindung der Küvette mit dem Hochvakuum

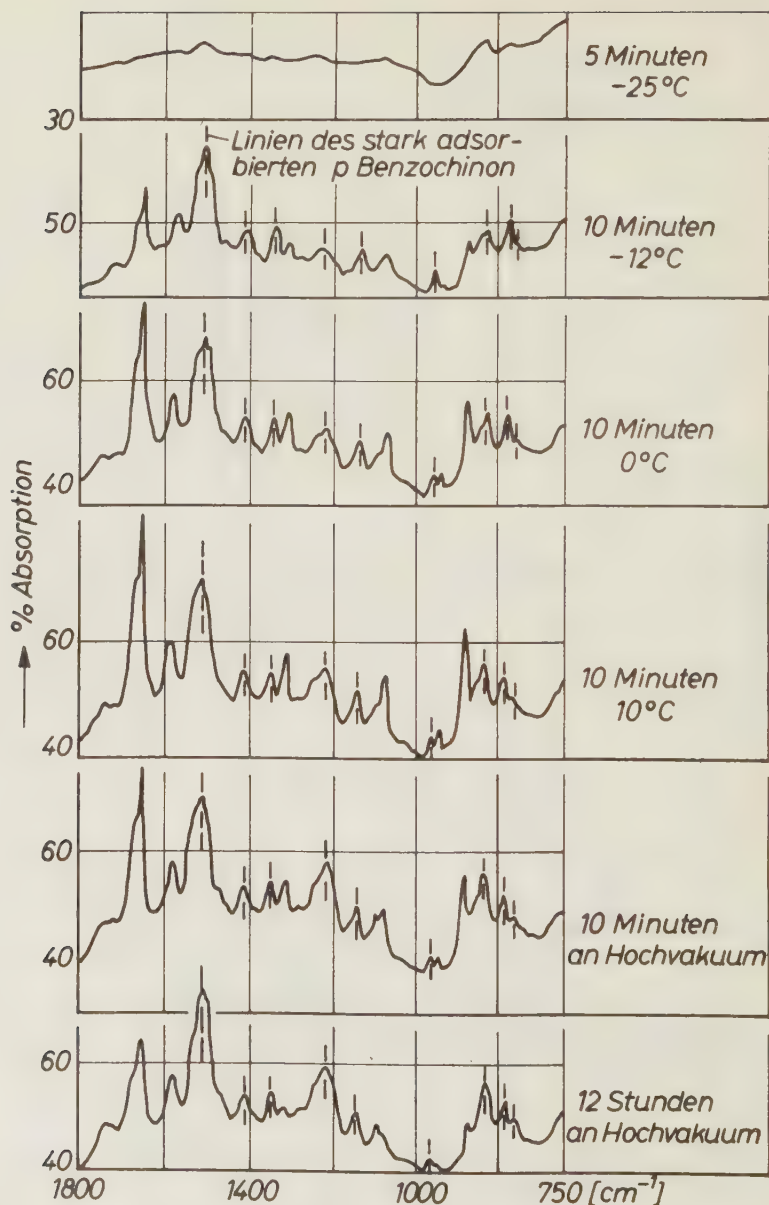


Abb.6 IR-Spektren von p-Benzochinon adsorbiert an NaF bei verschiedenen Belegungsdichten

Ein Vergleich der Abb. 4,5,6 läßt für das an Fluoriden adsorbierte p-Benzochinon die Überlagerung zweier Spektren erkennen:

A Das Spektrum einer einheitlich an der Oberfläche der Ionenkristalle adsorbierten Molekülschicht, das in Abb. 5 bei 24 stdg. Verbindung mit dem Hochvakuum nicht an Intensität eingebüßt hat und in Abb. 6 bei steigender Belegungsdichte zunächst aufgebaut wird.

B Das mit dem normalen Spektrum übereinstimmende Spektrum einer wahrscheinlich zweiten adsorbierten Schicht, die weniger starken Oberflächenkräften ausgesetzt ist und leicht abgepumpt werden kann. Die in III 2 und III 3 folgenden Erörterungen zeigen, daß sich das erste Spektrum aus den gegenüber dem freien Molekül zum Teil sehr stark verschobenen IR-Banden und einigen neuen Banden, die im freien Molekül nur Raman-aktiv oder inaktiv sind, zusammensetzt.

Von de Boer und Mitarbeiter wurde bekanntlich für die Adsorption an Erdalkalifluoriden aus den Elektronenspektren der adsorbierten Moleküle eine Lagerung an nur mit Fluorionen besetzten Aktaederoberflächen begründet.

Um etwas über die Oberfläche des auf KBr Tabletten aufsublimierten NaF zu erfahren, wurden die in der üblichen Weise erhaltenen Kohleabdrücke der Oberfläche der aufsublimierten Salze mit dem Elektronenmikroskop untersucht. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 7) zeigen deutlich die mikrokristalline Struktur der Oberfläche des aufsublimierten NaF. Einige der größten Kristalle sind dabei als Würfel mit einer Kantenlänge von $2.5 \cdot 10^{-6}$ cm zu erkennen.")

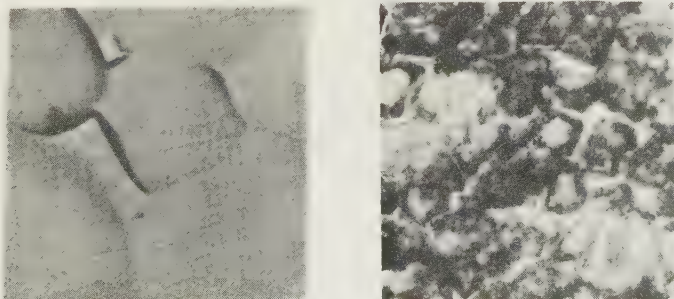


Abb. 7 Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche einer KBr Tablette (a) und der Oberfläche des auf einer derartigen Tablette aufsublimierten NaF (b)

Vergrößerung 1 : 250.000

Die Moleküle können durch Hohlräume auch zu unteren Kristallschichten vordringen und dort adsorbiert werden.

Es wird für die an NaF adsorbierten Moleküle eine Lagerung an den 100 Flächen angenommen. In Abb.8 ist die wahrscheinliche Lage des p-Benzochinon mit seinen C=O Dipolen oberhalb der Kristallionen dargestellt.

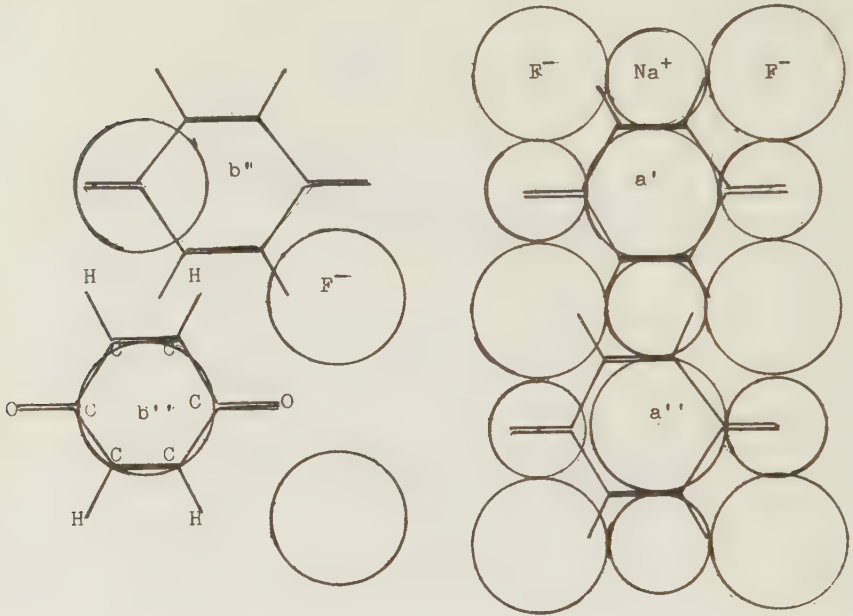


Abb.8 Wahrscheinliche Lagen des p-Benzochinon an der NaF (a) und BaF₂ (b) Oberfläche.

Das in Abb. 5 nach 24 stdg. Vakuum verbleibende Spektrum gehört wahrscheinlich zu derartig adsorbierten Molekülen.

''') Für diese Aufnahmen (Abb.7) binich Herrn Dr. Granzer, Institut für Angewandte Physik , Frankfurt/Main zu großem Dank verpflichtet

Ob das zweite gegenüber dem freien p-Benzochinon fast unveränderte Spektrum einer durch Van der Waals-Kräfte auf der ersten adsorbierten zweiten Schicht entspricht, oder ob es infolge Platzmangels oder anderer vorliegender Flächen zu weniger fest adsorbierten Molekülen gehört, kann nicht entschieden werden. Aus den Spektren in Abb. 4 und Abb. 5 ist ersichtlich, daß das Verhältnis der Intensitäten einzelner Normalschwingungen des adsorbierten Moleküls gegenüber dem in KBr gemessenen Spektrum des p-Benzochinon stark variiert. Die Summe der Intensitätsänderungen aller Normalschwingungen sollte jedoch null sein. Dies wird von Karagounis (7) aus der Kuhn-Thomasschen Regel (15) abgeleitet, die besagt, daß die Oszillatorenstärke eines absorbierenden Moleküls, die proportional zu der Zahl der schwingenden Elektronen gesetzt wird, konstant ist.

Ein Vergleich der Intensitäten in Abb. 5 ergibt etwa 0.3 - 0.5 mg adsorbiertes p-Benzochinon. Der Platzbedarf eines Moleküls in Abb. 8 a beträgt ungefähr $40 \text{ \AA}^2$. Dann nehmen 0.5 mg eine Fläche von $70 \text{ } 100 \text{ cm}^2$ ein; die spezifische Oberfläche beträgt somit $150 \text{ m}^2/\text{g NaF}$.

Diese in einer Überschlagsrechnung erhaltene ungefähre Oberfläche ist von gleicher Größenordnung, wie die von de Boer (maximal $300 \text{ m}^2/\text{g}$) und Folman (9, einige $100 \text{ m}^2/\text{g}$) für ähnlich sublimierte Salze angegebene Oberfläche.

Eine genaue Bestimmung der Oberfläche, die für die Problemstellung dieser Arbeit nicht erforderlich ist, wäre sicher mit einer veränderten experimentellen Anordnung möglich (B.E.T. Methode, 16).

b) p-Benzochinon adsorbiert an Chloriden und Bromiden

Bei der Adsorption an Chloriden und Bromiden ist die Wechselwirkung der Moleküle mit den Gitterionen der Oberfläche gegenüber der Adsorption an Fluoriden wegen des wesentlich größeren Abstandes (Radius von F = $1.33 \text{ \AA}$, Cl = $1.81 \text{ \AA}$, Br = $1.96 \text{ \AA}$, $J = 2.20 \text{ \AA}$, 17) sicher wesentlich weniger stark. Dies zeigen deutlich die in Abb. 9 dargestellten Spektren des an NaCl und KBr adsorbierten p-Benzochinon. Die Wellenzahlverschiebungen gegenüber dem ebenfalls abgebildeten normalen Dampfspektrum betragen maximal 20 cm^{-1} (C = O Valenzschwingung), während bei der Adsorption an Fluoriden Wellenzahlverschiebungen bis zu 180 cm^{-1} gemessen werden.

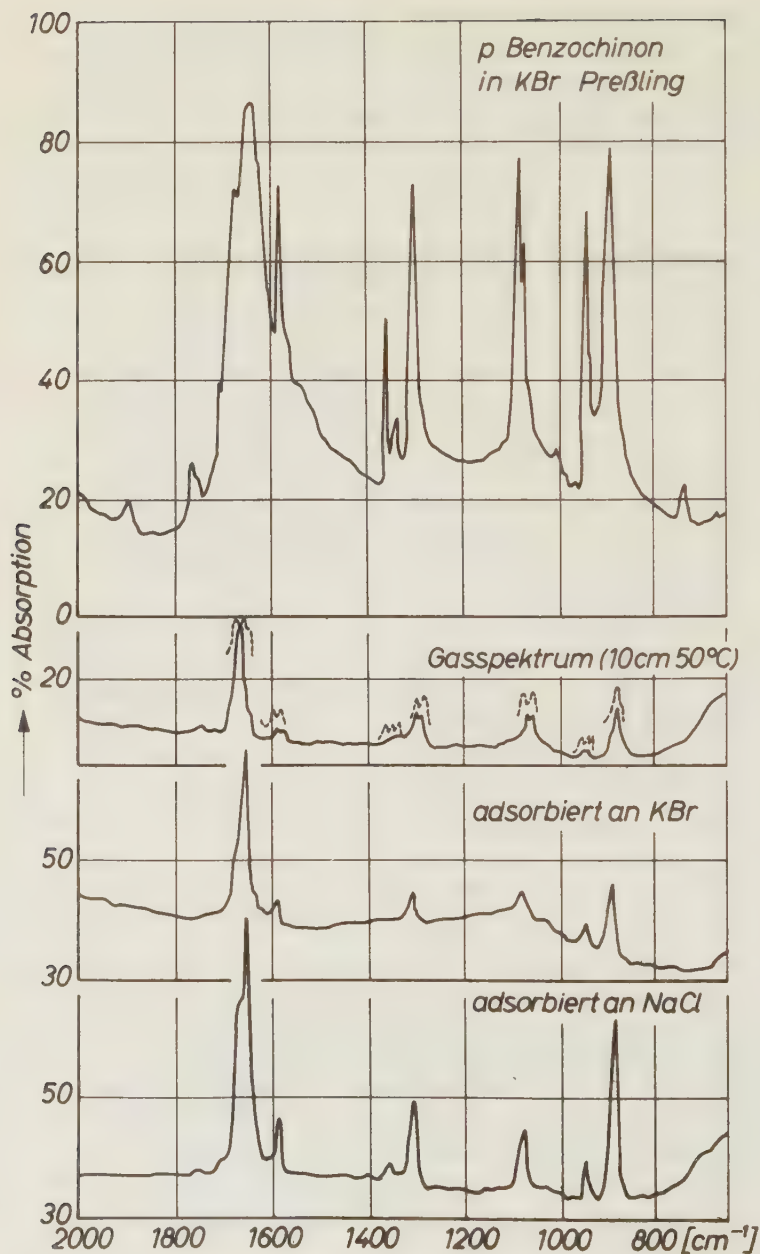


Abb.9 IR-Spektren von *p*-Benzochinon

Nach 8 stdg. Verbindung mit dem Hochvakuum war das p-Benzochinon völlig entfernt.

Zur Messung des Dampfspektrums wurde die Küvette auf etwa 50°C erhitzt. Die über dem Dampfspektrum angedeuteten Rotationsstrukturen, die für die Zuordnung der gemessenen Wellenzahlen zu den Normalschwingungen in den Symmetrieklassen herangezogen werden, entsprechen dem von Prichard und Davies (10) gemessenen Dampfspektrum in einer 85°C erhitzten 10 cm Gas-küvette.

2. Zuordnung der Wellenzahlen zu Normalschwingungen und Symmetrieklassen in p-Benzochinon

a) Schwingungsanalyse aus anderen Arbeiten

Um die Veränderungen der Wellenzahlen und das Auftreten neuer im ungestörten Molekül nur Raman-aktiver-Schwingungen im IR-Spektrum des adsorbierten p-Benzochinon bei angenommener Lage des Moleküls zum Adsorber erklären zu können, müssen die Zuordnungen der Normalschwingungen zu Valenz- und Deformationsschwingungen der Atomgruppen im ungestörten Molekül bekannt sein.

In 3 voneinander unabhängigen Arbeiten wird über die Zuordnungen der Wellenzahlen des p-Benzochinon zu den Schwingungen und Symmetrieklassen berichtet (10,11,12). Aus Tabelle 2 geht hervor, daß diese Zuordnungen für einige Normalschwingungen stark voneinander abweichen.

Tabelle 2 Zuordnung der Normalschwingungen von p-Benzochinon (cm⁻¹)

Symmetrie- klasse	Schwingung	Anno und Sado (11)	Zimmer- mann (12)	Prichard und Davis (10)
b _{1u}	IR	C-H Def.	876	882
		RingDef.	99	518
		C=O Def.	533	300
b _{2u}	IR	C-H Val.	3049	3062
		C=O Val.	1667	1680
		C-C Val.	1715	1300
		C-H Def.	1297	1136
		RingDef.	730	945
b _{3u}	IR	C-H Val.	3049	3070
		C=C Val.	943	1592
		C-C Val.	1063	1355
		C-H Def.	1355	1063
		C=O Def.	370	412

Symmetrie- klasse		Schwingung	Anno und Sadc (11)	Zimmer- mann (12)	Prichard und Davis (10)
b_{1g}	Ra	C-H Val.	3058	3070	3058
		C-C Val.	610	1550	1149
		C-H Def.	1360	1200	1360
		RingDef.	540	540	610
		C=O Def.	400	444	540
b_{2g}	Ra	C-H Def.	794	794 ?	794
b_{3g}	Ra	C-H Def.	932	794 ?	932
		RingDef.	790	460	610
		C=O Def.	243	243	243
a_g	Ra	C-H Val.	3058	3058	3058
		C=O Val.	1688	1667	1688
		C=C Val.	1667	1360	1667
		C-H Def.	1149	1149	1149
		RingVal.	770	932	770
		RingDef.	444	610	444
a_u	IR und Ra-inak- tiv	C-H Def.	962	970	
		RingDef.	533	740	

Die Zuordnungen erfolgen in diesen Arbeiten im wesentlichen nach folgenden Überlegungen:

- A Vergleiche mit den Normalschwingungen in anderen Molekülen, die die Lage der C=O und C-H Valenzschwingungen im p-Benzochinon bestimmen (10, 11, 12).
- B Vergleiche mit den Spektren von p-disubstituierten Benzolen (10, 11, 12).
- C Veränderungen der Wellenzahlen bei Deuterierung. Besonders die C-H Schwingungen werden zu kleineren Wellenzahlen verschoben (10, 12).
- D Bandenformen des Dampfspektrums, das von Prichard gemessen wurde. Schwingungen der Symmetrieklasse b_{2u} , in der das sich andernde Dipolmoment in der Achse kleinsten Trägheitsmomentes liegt, gehören zu Typ A Banden (4). Es treten in jeder Normalschwingung P, Q und R Zweige annähernd gleicher Intensität auf. Die zu b_{3u} gehörenden Schwingungen bilden Typ B Banden mit ausfallendem Q Zweig und annähernd gleich intensiven P und R Zweigen (10, 12).
- E Berechnungen der Normalschwingungen nach der Wilson-Methode (1). Von Anno wurden die Deformationsschwingungen aus der Molekülebene in den Symmetrieklassen b_{2u} , b_{2g} , b_{3g} und a_u berechnet. Die Säkulargleichungen sind von maximal dritten

Grades, so daß die Rechnungen bei bekannten Kraftkonstanten einfach sind. Von Zimmermann wurden die ebenen Normalschwingungen in den Symmetrieklassen b_{1u} , b_{3u} , a_g und b_{1g} berechnet. Er variierte nur die Kraftkonstanten für die C-C- und C=C Valenzschwingungen. Die Ergebnisse stimmen nur schlecht mit den gemessenen Wellenzahlen überein (in a_g wurden statt der gemessenen Wellenzahlen 1667, 1360, 1149 und 932 cm^{-1} die Werte 1817, 1630, 739 und 311 cm^{-1} berechnet). Dies ist neben der Annahme recht willkürlicher Wechselwirkungskonstanten auf ein Versehen bei der Wahl der inneren Koordinaten der C-H und C=O Deformationsschwingungen zurückzuführen.

Die Rechnungen zur Lösung der Säkulargleichungen 6. und 5. Grades sind jetzt sehr umfangreich (11, 12).

F Als neuer Punkt kommt das Verhalten der Normalschwingungen bei Adsorption hinzu. Aus den noch zu diskutierenden Veränderungen im Spektrum des adsorbierten p-Benzochinon geht hervor, daß C-C- und C=O Schwingungen die stärksten Veränderungen der Wellenzahlen erfahren. Die C-H Schwingungen ändern sich nur wenig.

Bei Adsorption werden die Kraftkonstanten im Molekül durch elektrostatische Wechselwirkung mit den Gitterionen des Adsorbers verändert. Um etwas über die Änderung aussagen zu können, müssen natürlich die Kraftkonstanten im ungestörten Molekül bekannt sein.

Es sollen im folgenden Abschnitt 2 b (ähnlich wie bei Benzol 1, 18) aus den Wellenzahlen von p-Benzochinon und deuteriertem p-Benzochinon in den Symmetrieklassen b_{2u} und b_{3u} die Kraftkonstanten des Moleküls nach der Wilson-Methode berechnet werden. Diese müssen bei richtiger Wahl der Zuordnung von zu erwartender Größe (aus bekannten Kraftkonstanten gleicher Gruppenschwingungen in ähnlichen Molekülen) sein.

Mit jetzt bekannten Kraftkonstanten können dann die Wellenzahlen in den Raman-aktiven Symmetrieklassen a_g und b_{1g} berechnet werden. Mit diesen Rechnungen wird ebenfalls das Modell überprüft, denn es sollten für die Klasse a_g , deren Zuordnung in allen Arbeiten in Tabelle 2 fast übereinstimmen, annähernd die richtigen Wellenzahlen herauskommen.

Die angedeuteten Rechnungen sind für das p-Benzochinon schon recht umfangreich und nehmen in dem folgenden Abschnitt einen großen Teil dieser Arbeit ein.

- b) Berechnung von Kraftkonstanten und Normalschwingungen im freien p-Benzochinon nach der Wilson-Methode.
- b) 1 Säkulargleichung in kartesischen Koordinaten, Normalkoordinaten.

Ein aus N Atomen bestehendes nichtlineares Molekül besitzt $3N - 6$ Schwingungsfreiheitsgrade (1).

In kartesischen Koordinaten sind kinetische und potentielle Energie der Schwingungen gegeben zu:

$$2T = \sum_1^{3N} \dot{q}_i^2, \quad (q_i = \sqrt{m_i} x_i), \quad 2V = \sum_1^{3N} f_{ij} q_i q_j, \quad (f_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j})$$

Die Newtonschen Gleichungen $\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} + \frac{\partial V}{\partial q_j} = 0$

führen mit dem Ansatz $q_i = A_i \cos(\lambda t + \epsilon)$

zu den Bestimmungsgleichungen für A_i :

$$\sum_1^{3N} (f_{ij} - \delta_{ij} \lambda^2) A_i = 0$$

Daraus folgt als Säkulargleichung des Schwingungsproblems:

$$\begin{vmatrix} f_{11} - \lambda^2 & f_{13N} \\ f_{3N1} & f_{3N3N-2} \end{vmatrix} = 0$$

Mit bei bekannten Kraftkonstanten aus der Säkulargleichung erhaltenen λ_j erhält man für jedes λ aus den Bestimmungsgleichungen für A_i die Amplituden der einzelnen Normalschwingungen. Da es sich um homogene Gleichungen handelt, jedoch nicht eindeutig, sondern nur Verhältnisse:

$$l_{ik} = \frac{A_{ik}}{\left[\sum (A_{ik})^2 \right]^{1/2}}$$

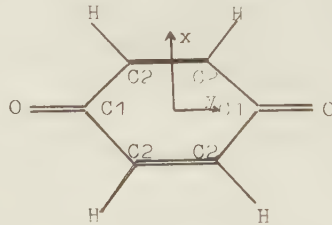
Zu jeder der $3N - 6$ Normalschwingungen werden Normalkoordinaten definiert:

$$Q_k = \sum_1^{3N} l_{ik} q_i \quad \begin{array}{l} i = \text{Atom} \\ k = \text{Schwingung} \end{array}$$

b) 2 Symmetrie des p-Benzochinon, Auswahlregeln

Das p-Benzochinon (Abb. 10) gehört zur Symmetriegruppe V_h (2). Das Verhalten von Normalschwingungen und Eigenfunktionen gegenüber den Symmetrieeoperationen dieser Gruppe wird in Tabelle 3 wiedergegeben.

Abb. 10

Tabelle 3 Charakterentafel der Symmetriegruppe V_h

Klasse	I	(xy)	(xz)	(yz)	i	C_{2x}	C_{2y}	C_{2z}	
a_g	1	1	1	1	1	1	1	1	$xx', yy', zz,$
a_u	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	
b_{1g}	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	yz
b_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	M_z
b_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	xz
b_{2u}	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	M_y
b_{3g}	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	yz
b_{3u}	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	M_x

Die Normalschwingungen in den Symmetrieklassen b_{2u} , b_{3u} und b_{1u} sind infrarotaktiv, da sie für jeweils eine Komponente im Integral für die Übergangsmomente $[M] v' v'' = \int \varphi_{v'} \varphi_{v''} M \, dV$ totalsymmetrisch ist.

M ist das Dipolmoment mit $M_x = \sum e_i x_i$, $M_y = \dots$, $M_z = \dots$,

Die Normalschwingungen der Symmetrieklassen a_g , b_{1g} , b_{2g} und b_{3g} erscheinen im Raman-Spektrum, da wiederum Komponenten $[P] v' v'' = \int \varphi_{v'} \varphi_{v''} P \, dV$ in diesen Klassen totalsymmetrisch sind. P ist das induzierte Dipolmoment mit

$$P_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z, \quad P_y = \dots, \quad P_z = \dots.$$

Die Normalschwingungen in der Symmetrieklasse a_u sind Raman- und infrarotinaktiv.

Für das p-Benzochinon werden jetzt die Atome, die durch Symmetrieeoperationen ineinander überführt werden können (C_1 , C_2 , O und H), zu Sätzen zusammengefaßt. Mit einfachen Symmetrieüberlegungen erhält man dann die Zahl der Normalschwingungen in den einzelnen Symmetrieklassen.

Für a_g als Beispiel ist (2)

$$n_{a_g} = 3m + 2m_{xy} + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_{2x} + m_{2y} + m_{2z}$$

Dabei geben die m_{ik} die Zahl der auf den Symmetrieelementen liegenden Sätze an. Für Symmetrieebenen sind Sätze, die gleichzeitig auf durch sie gehende Achsen liegen, abzuziehen.

$$n_{a_g} = 4 (2m_{xy}) + 2(m_{2y}) = 6, \quad \begin{array}{l} \text{(auf der y Achse liegen O und } C_1) \\ \text{(auf der xy Ebene noch H und } C_2) \end{array}$$

Analog ergibt sich die Zahl der Normalschwingungen in den übrigen Symmetrieklassen zu:

$$b_{1g} = 5, \quad b_{2g} = 1, \quad g_{3g} = 3, \quad b_{1u} = 3, \quad b_{2u} = 5 \text{ und } b_{3u} = 5.$$

b) 3 Säkulargleichung in inneren Koordinaten

Die Berechnung der Normalschwingungen eines Moleküls wird erleichtert durch die Einführung innerer Koordinaten (Änderungen der Atomabstände und Bindungswinkel). Aus Abb. 11 sind die inneren Koordinaten des p-Benzochinon ersichtlich.

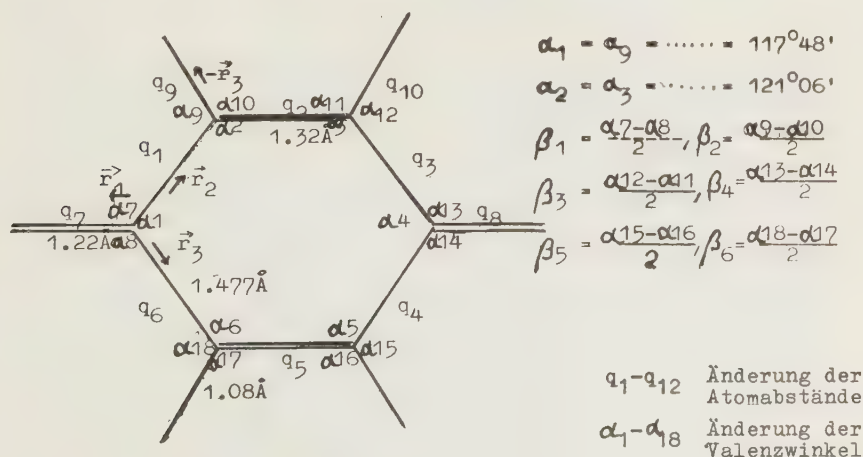


Abb. 11 Innere Koordinaten des p-Benzochinon

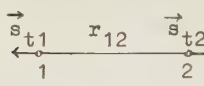
Bei kleinen Auslenkungen sind die inneren Koordinaten als Funktionen der kartesischen Koordinaten darstellbar:

$$S_t = \sum_{i=1}^{3N} B_{ti} \cdot q_i, \quad t = 1, 2, \dots, 3N-6 \quad (\text{Wilson S. 55})$$

Die drei zum Massenpunkt gehörenden kartesischen Koordinaten q_i sind die Komponenten des Verschiebungsvektors $\vec{p}_i$. Die B_{ti} kann man als Komponenten eines Vektors $\vec{s}_{ti}$ auffassen.

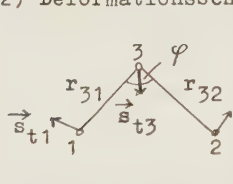
Als Funktionen der Einheitsvektoren $\vec{e}_{ii'}$, erhält man die $\vec{s}$ Vektoren für die wichtigsten Typen der inneren Koordinaten zu:

1) Valenzschwingung



$$\begin{aligned} \vec{s}_{t1} &= \vec{e}_{21} = -\vec{e}_{12} \\ \vec{s}_{t2} &= \vec{e}_{12} \end{aligned}$$

2) Deformationsschwingung



$$\begin{aligned} \vec{s}_{t1} &= r_{31} \frac{\cos \varphi \vec{e}_{31} - \vec{e}_{32}}{\sin \varphi} \\ \vec{s}_{t2} &= r_{32} \frac{\cos \varphi \vec{e}_{32} - \vec{e}_{31}}{\sin \varphi} \\ \vec{s}_{t3} &= -\vec{s}_{t1} - \vec{s}_{t2} \end{aligned}$$

Für die Berechnung der $\vec{s}_{ti}$ Vektoren des p-Benzochinon werden die von Trotter (19) aus Röntgenbeugungsdiagrammen ermittelten Moleküldaten zugrundegelegt (Abb. 11).

Tabelle 4 $\vec{s}_{ti}$ Vektoren des p-Benzochinon

$$\vec{s}_{a2C1} = \frac{-p}{\alpha_2} (\bar{\alpha}_2 \cdot \vec{r}_2 - \vec{r}_1) \quad \alpha_1 = \sin \alpha_1 \quad p = \frac{1}{rC-C} = 0,676$$

$$\vec{s}_{a6C1} = \frac{-p}{\alpha_2} (\bar{\alpha}_2 \cdot \vec{r}_3 - \vec{r}_1) \quad \bar{\alpha}_1 = \cos \alpha_1 \quad l = \frac{1}{rC=0} = 0,818$$

$$\vec{s}_{a9C1} = \frac{-p}{\alpha_1} (\bar{\alpha}_1 \cdot \vec{r}_2 - \vec{r}_3) \quad \alpha_2 = \sin \alpha_2 \quad t = \frac{1}{rC-H} = 0,926$$

$$\vec{s}_{a18C1} = \frac{-p}{\alpha_1} (\bar{\alpha}_1 \cdot \vec{r}_3 - \vec{r}_2) \quad \bar{\alpha}_2 = \cos \alpha_2 \quad d = \frac{1}{rC=C} = 0,755$$

$$\vec{s}_{a7C1} = \frac{1}{\alpha_2} (1 - p \cdot \bar{\alpha}_2) \vec{r}_2 + (p - 1 \cdot \bar{\alpha}_2) \vec{r}_1$$

$$\vec{s}_{a8C1} = \frac{1}{\alpha_2} (1 - p \cdot \bar{\alpha}_2) \vec{r}_3 + (p - 1 \cdot \bar{\alpha}_2) \vec{r}_1$$

$$\vec{s}_{a1C1} = \frac{p}{\alpha_1} (1 - \alpha_1) (\vec{r}_2 + \vec{r}_3)$$

$$\vec{s}_{q7C1} = -\vec{r}_1, \quad \vec{s}_{q1C1} = -\vec{r}_2, \quad \vec{s}_{q6C1} = -\vec{r}_3,$$

Fortsetzung der Tabelle 4

$$\begin{aligned}
 \vec{s}_{\alpha 1 C 2} &= \frac{p}{\alpha_1} (\bar{\alpha}_1 \cdot \vec{r}_2 - \vec{r}_3) \\
 \vec{s}_{\alpha 8 C 2} &= \frac{p}{\alpha_2} (\bar{\alpha}_2 \cdot \vec{r}_2 - \vec{r}_1) \\
 \vec{s}_{\alpha 3 C 2} &= \frac{p}{\alpha_2} (\bar{\alpha}_2 \cdot \vec{r}_1 - \vec{r}_3) \\
 \vec{s}_{\alpha 11 C 2} &= \frac{p}{\alpha_2} (\bar{\alpha}_2 \cdot \vec{r}_1 - \vec{r}_2) \\
 \vec{s}_{\alpha 9 C 2} &= \frac{-1}{\alpha_1} (p - t \cdot \bar{\alpha}_1) \vec{r}_3 + (t - p \cdot \bar{\alpha}_1) \vec{r}_2 \\
 \vec{s}_{\alpha 10 C 2} &= \frac{-1}{\alpha_2} (d - t \cdot \bar{\alpha}_2) \vec{r}_3 + (t - d \cdot \bar{\alpha}_2) \vec{r}_1 \\
 \vec{s}_{\alpha 2 C 2} &= \frac{-1}{\alpha_2} (p - d \cdot \bar{\alpha}_2) \vec{r}_1 + (d - p \cdot \bar{\alpha}_2) \vec{r}_2 \\
 \vec{s}_{q 1 C 2} &= \vec{r}_2, \quad \vec{s}_{q 2 C 2} = \vec{r}_1 \\
 \vec{s}_{\alpha 9 H} &= \frac{t}{\alpha_1} (-\bar{\alpha}_1 \cdot \vec{r}_3 + \vec{r}_2) \\
 \vec{s}_{\alpha 10 H} &= \frac{t}{\alpha_2} (-\bar{\alpha}_2 \cdot \vec{r}_3 + \vec{r}_1) \\
 \vec{s}_{\alpha 7 0} &= \frac{1}{\alpha_2} (\bar{\alpha}_2 \cdot \vec{r}_1 - \vec{r}_2) \\
 \vec{s}_{\alpha 8 0} &= \frac{1}{\alpha_2} (\bar{\alpha}_2 \cdot \vec{r}_1 - \vec{r}_3) \\
 \vec{s}_{q 7 0} &= \vec{r}_1
 \end{aligned}$$

Die potentielle Energie als Funktion der inneren Koordinaten lautet:

$$2V = \sum_{tt'} F_{tt'} S_t S_{t'} \quad (\text{Wilson S. 64})$$

Die Kraftkonstantenmatrix F ist für das p-Benzochinon in Tabelle 5 angegeben. Es wurden nur Wechselwirkungskonstanten von Normalschwingungen berücksichtigt, deren Atome einander benachbart sind. Da die Wellenzahlen der C=O Deformationsschwingungen (400 cm^{-1}) im Vergleich zu denen der übrigen Normalschwingungen sehr klein, die der C-H Valenzschwingungen (3000 cm^{-1}) sehr groß sind, wurden Wechselwirkungskonstanten mit diesen Normalschwingungen 0 gesetzt. Dies ist für die auszuführenden Rechnungen notwendig (18), da die Wellenzahlen des p-Benzochinon und des deuterierten p-Benzochinon sonst zur Bestimmung der Kraftkonstanten nicht ausreichen würden.

Die Zugehörigkeit der Kraftkonstanten zu den Valenz- und Deformationsschwingungen des Moleküls gibt Tabelle 6 etwas deutlicher wieder.

Tabelle 6 Zugehörigkeit der Kraftkonstanten zu den Schwingungen der Atomgruppen

C-C Val. C=C V. C=O V. C-H V. Ring Def. C=O D. C-H D.

C-C Val.	K_1	k_1	k_2	0	Af_1	0	Cf_3
C=C Val.	k_1	K_2	0	0	Af_2	0	Cf_4
C=O Val.	k_2	0	K_3	0	Ef_5	0	0
C-H Val.	0	0	0	K_4	0	0	0
RingDef.	Af_1	Af_2	Ef_5	0	H_1, H_2	Aef_6	ACf_7
C=O Def.	0	0	0	0	Aef_6	H_3	0
C-H Def.	Cf_3	Cf_4	0	0	ACf_7	0	H_4

Die kinetische Energie ist in inneren Koordinaten gegeben zu:

$$2T = \sum_{tt'} (G^{-1})_{tt'} S_t S_{t'} \quad (\text{Wilson S. 63})$$

Dabei ist $(G^{-1})_{tt'} = \sum_{i=1}^N \mu_i s_{ti} s_{t'i} \quad \text{mit } \mu_i = \frac{1}{m_i}$

Aus den F und G Matrizen erhält man die Säkulargleichung in inneren Koordinaten: $|GF - E\lambda| = 0$

b) 4 Aufspaltung der Säkulargleichung durch Einführung innerer Symmetriekoordinaten.

Die Säkulargleichung läßt sich in Gleichungen niederen Grades aufspalten, wenn die potentielle Energie invariant gegenüber bestimmten Symmetrietransformationen ist.

Nach folgender Beziehung ist zunächst die Art (Valenz- oder Deformationsschwingung zu bestimmten Atomgruppen) und Zahl der zu den Symmetrieklassen gehörenden Atomgruppen angebar:

$$n_s = \frac{1}{g} \sum_j \lambda_j^{(s)} \lambda_j^s$$

Darin bedeuten g die Zahl der Symmetrieelemente, s die innere Koordinate, j die Symmetrieklasse, λ_j^s Charaktere in den Symmetrieklassen (Tabelle 3), $\lambda_j^{(s)}$ Charakter der reduziblen Darstellung (Zahl der zu einer Normalschwingung gehörenden inne-

ren Koordinaten, die während einer Symmetrieeoperation ungeändert bleiben, Tabelle 7).

Tabelle 7 Charaktere der reduziblen Darstellung von p-Benzochinon (ebene Normalschwingungen)

	I	(xy)	(xz)	(yz)	i	C_{2x}	C_{2y}	C_{2z}				
C-C Val.	4	4	0	0	0	0	0	0	a_g	b_{1g}	b_{2u}	b_{3u}
C=C Val.	2	2	0	2	0	0	2	0	a_g			b_{3u}
C-H Val.	4	4	0	0	0	0	0	0	a_g	b_{1g}	b_{2u}	b_{3u}
C=O Val.	2	2	2	0	0	2	0	0	a_g		b_{2u}	
C-H Def.	4	4	0	0	0	0	0	0	a_g	b_{1g}	b_{2u}	b_{3u}
RingDef.	6	6	2	0	0	2	0	0	$2a_g$	b_{1g}	$2b_{2u}$	b_{3u}
C=O Def.	2	2	-2	0	0	-2	0	0		b_{1g}		b_{3u}

Dies ergibt als Beispiel für $n_{C-C Val.}^{a_g} = \frac{1}{8} (4 \cdot 1 + 4 \cdot 1) = 1$

Zu der Symmetrieklasse a_g gehört also eine C-C Valenzschwingung. Analog erhält man die in Tabelle 7 angegebene Zuordnung der übrigen Normalschwingungen zu den Valenz- und Deformationsschwingungen in den Symmetrieklassen.

Ein Vergleich mit der in b 2 nach (2) angegebenen Zahl der Normalschwingungen in den Symmetrieklassen zeigt, daß in Tabelle 7 für die Klassen a_g , b_{2u} und b_{3u} je eine Schwingung mehr angegeben ist. Dies ist auf Nebenbedingungen zwischen den inneren Koordinaten (α_1) infolge der Ringstruktur des Moleküls zurückzuführen (1, 12). Die zuviel angegebenen Schwingungen sind Ring-Deformationsschwingungen, die für die Rechnungen nicht berücksichtigt werden (12).

Zu jeder Normalschwingung werden die inneren Symmetriekoordinaten nach folgender Beziehung gebildet:

$$T = N \sum \lambda_j^* R S_t$$

mit λ_j^* als Charakter der irreduziblen Darstellung des Symmetrieelementes R (Tabelle 3) und $R S_t$ als derjenigen Koordinate, die aus einer bestimmten inneren Koordinate S_t durch die Symmetrieeoperation R entsteht. N ist ein Normierungsfaktor.

Für die innere Symmetriekoordinate der C-C Valenzschwingung in b_{3u} erhält man:

$$T_2 = N (q_1 + q_1 + q_3 - q_6 - q_4 + q_3 - q_6 - q_4)$$

$$T_2 = \frac{1}{2} (q_1 + q_3 - q_4 - q_6)$$

Die so gebildeten Symmetriekoordinaten des p-Benzochinon sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Tabelle 8

Symmetrieklasse b_{3u} :

$$T_1 = (\beta_1 - \beta_4) / \sqrt{2}$$

$$T_2 = (q_1 + q_3 - q_4 - q_6) / 2$$

$$T_3 = (q_2 - q_5) / \sqrt{2}$$

$$T_4 = (\beta_2 + \beta_3 - \beta_5 - \beta_6) / 2$$

$$T_5 = (q_9 + q_{10} - q_{11} - q_{12}) / 2$$

Symmetrieklasse b_{2u} :

$$T_6 = (-\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 + \alpha_4 - \alpha_5 + \alpha_6) / \sqrt{6}$$

$$T_7 = (q_1 - q_3 - q_4 + q_6) / 2$$

$$T_8 = (q_7 - q_8) / \sqrt{2}$$

$$T_9 = (\beta_2 - \beta_3 - \beta_5 - \beta_6) / 2$$

$$T_{10} = (q_9 - q_{10} - q_{11} + q_{12}) / 2$$

Symmetrieklasse b_{1g} :

$$T_{11} = (\beta_1 + \beta_4) / \sqrt{2}$$

$$T_{12} = (\alpha_2 - \alpha_3 + \alpha_5 - \alpha_6) / 2$$

$$T_{13} = (q_1 - q_3 + q_4 - q_6) / 2$$

$$T_{14} = (\beta_2 - \beta_3 + \beta_5 - \beta_6) / 2$$

$$T_{15} = (q_9 - q_{10} + q_{11} - q_{12}) / 2$$

Symmetrieklasse a_g :

$$T_{16} = (-\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6) / \sqrt{6}$$

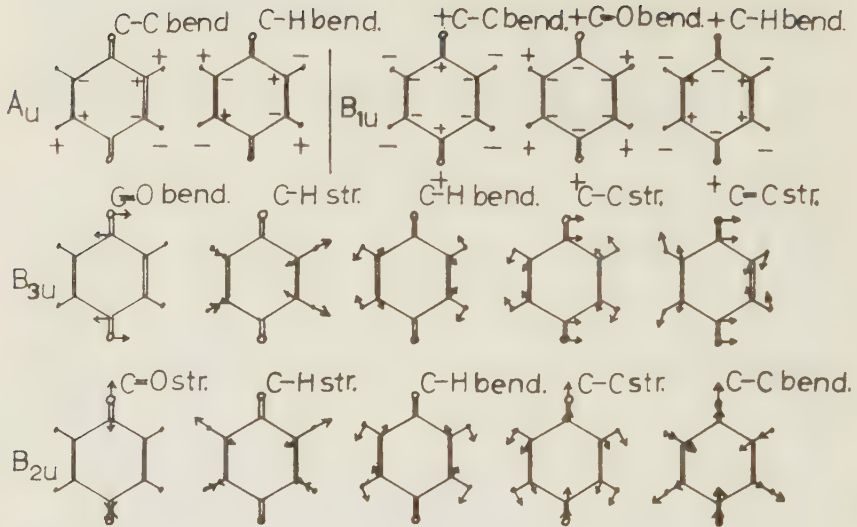
$$T_{17} = (\beta_2 + \beta_3 + \beta_5 + \beta_6) / 2$$

$$T_{18} = (q_2 + q_5) / \sqrt{2}$$

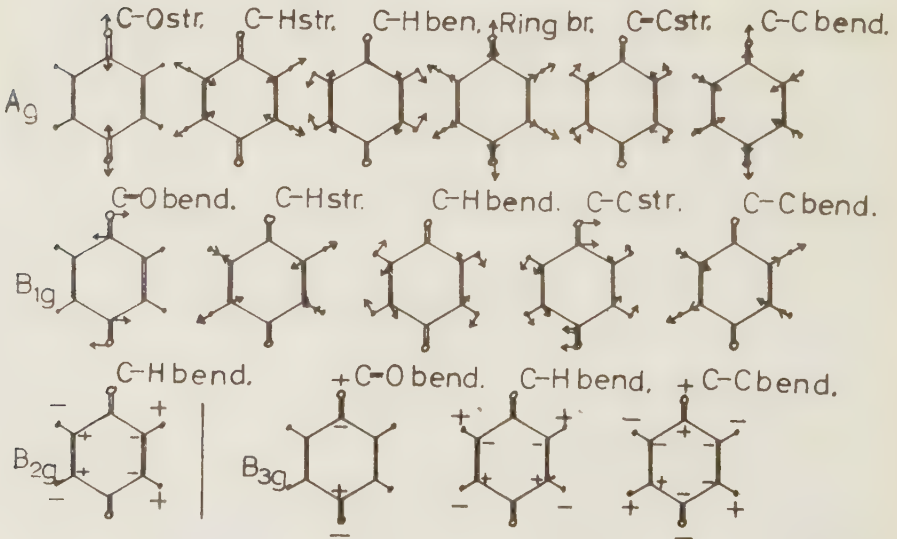
$$T_{19} = (q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_6) / \sqrt{6}$$

$$T_{20} = (q_7 + q_8) / \sqrt{2}$$

$$T_{21} = (q_9 + q_{10} + q_{11} + q_{12}) / 2$$



Normalschwingungen des Chinons im IR

Normalschwingungen des Chinons im R_a
Abb. 12

Die Richtungen der Verrückungen der Atome bei den einzelnen Normalschwingungen, die gleichzeitig die Symmetriekoordinaten veranschaulichen, sind für das p-Benzochinon in Abb. 12 wiedergegeben (11, 20).

Durch die Einführung der inneren Symmetriekoordinaten wird die in inneren Koordinaten gegebene Säkulargleichung $|FG - E\lambda| = 0$ aufgespalten in ähnliche Gleichungen für jede einzelne Symmetrieklasse. Diese sind jetzt maximal sechsten Grades.

Die F Matrizen zu den Symmetrieklassen erhält man durch Anwendung folgender einfacher Regel (Wilson S. 130) :

Aus Tabelle 5 werden die zu einer Symmetriekoordinate gehörenden Kraftkonstanten herausgenommen. Sie werden dann mit dem Koeffizienten, mit dem die zugehörige innere Koordinate in der Symmetriekoordinate erscheint, multipliziert. Die gebildete Summe wird durch den Koeffizienten der ersten inneren Koordinate dividiert.

Für F_{22} in b_{3u} erhält man mit der Symmetriekoordinate

$$T_2 = (q_1 + q_3 - q_4 - q_6) / 2$$

und mit den zu dieser Symmetriekoordinate gehörenden Kraftkonstanten aus Tabelle 5

	q_1	q_3	q_4	q_6
q_1	K_1	0	0	K_1

$$F_{22} = \frac{1}{2} / \frac{1}{2} K_1 + 0 + 0 - \frac{1}{2} / \frac{1}{2} K_1' = K_1 - K_1' = K_I$$

Ähnlich werden die Wechselwirkungskonstanten berechnet.

Die zu den Symmetrieklassen gehörenden F Matrizen sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9 F Matrizen in den Symmetrieklassen

b_{3u}	E^2H_3	0	0	0	0
	0	K_I	$\sqrt{2} \cdot k_4$	Cf_3	0
	0	$\sqrt{2} \cdot k_1$	K_2	$\sqrt{2} \cdot Cf_4$	0
	0	Cf_3	$\sqrt{2} \cdot Cf_4$	C^2H_4	0
	0	0	0	0	K_4
b_{1g}	E^2H_3	0	0	0	0
	0	ABH_2	Af_1	ACf_7	0
	0	Af_1	K_I	Cf_3	0
	0	ACf_7	Cf_3	C^2H_4	0
	0	0	0	0	K_4

$$\begin{array}{c}
 b_{2u} \\
 a_g
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \begin{vmatrix}
 (A^2 + 2AB)H_2/3 & 0 & -0.58Ef_5 & 0.82ACf_7 & 0 \\
 0 & K_{II} & \sqrt{2} \cdot k_2 & Cf_3 & 0 \\
 -0.58Ef_5 & \sqrt{2} \cdot k_2 & K_3 & 0 & 0 \\
 0.82ACf_7 & Cf_3 & 0 & C^2H_4 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & K_4
 \end{vmatrix} \\
 \begin{vmatrix}
 (A^2 + 2AB)H_2/3 & 0.82ACf_7 & 0 & 0 & -0.58Ef_5 & 0 \\
 0.82ACf_7 & C^2H_4 & \sqrt{2} \cdot Cf_4 & 0.75(f_3+f_4) & 0 & 0 \\
 0 & \sqrt{2} \cdot Cf_4 & K_2 & 1.16k_1 & 0 & 0 \\
 0 & 0.75(f_3+f_4) & 1.16k_1 & (2K_{II}+K_2)/3 & 1.16k_2 & 0 \\
 -0.58Ef_5 & 0 & 0 & 1.16k_2 & K_3 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & K_4
 \end{vmatrix}
 \end{array}$$

Die zu den Symmetrieklassen gehörenden G Matrizen werden aus der Beziehung (12) $G_{TT'} = \frac{1}{\mu_p} g_p \cdot \vec{n}_{Tp} \cdot \vec{n}_{Tp}$ mit $n_{Tp} = \sum_t U_{Tt} \vec{s}_{tp}$ berechnet.

Dabei sind μ_p die reziproke Masse des Atoms p, g_p die Anzahl der Atome eines Satzes, U_{Tt} die Koeffizientenmatrix der Symmetriekoordinate T und $\vec{s}_{tp}$ die in Tabelle 4 angegebenen Vektoren für den Übergang von kartesischen zu inneren Koordinaten. Aus $T_2 = (q_1 + q_3 - q_4 - q_6) / 2$ und $\vec{s}_{q_1 C_1} = -\vec{r}_2$, $\vec{s}_{q_6 C_1} = -\vec{r}_3$ erhält man als Beispiel $\vec{n}_{2C_1} = (-\vec{r}_2 + \vec{r}_3) / 2$.

Diese Vektoren sind für das p-Benzochinon in Tabelle 10, die daraus erhaltenen G Matrizen in Tabelle 11 wiedergegeben.

Tabelle 10 $\vec{n}_{Tp}$ Vektoren des p-Benzochinon

$$\begin{array}{l}
 b_{3U} \\
 \vec{n}_{10} = 0.338 (\vec{r}_3 - \vec{r}_2), \quad \vec{n}_{1C_1} = 0.48 (\vec{r}_2 - \vec{r}_3), \quad \vec{n}_{1C_2} = (0.517\vec{r}_2 + \vec{r}_1), \\
 \vec{n}_{2C_1} = 0.50 (\vec{r}_3 - \vec{r}_2), \quad \vec{n}_{2C_2} = 0.50 \vec{r}_2, \\
 \vec{n}_{3C_1} = \vec{r}_1/2, \\
 \vec{n}_{4H} = 0.25 (-1.08\vec{r}_1 + 1.055\vec{r}_2 - 0.067\vec{r}_3), \quad \vec{n}_{4C_1} = 0.09 (\vec{r}_3 - \vec{r}_2), \\
 \vec{n}_{4C_2} = 0.25 (1.95\vec{r}_1 - 0.63\vec{r}_2 + 0.18\vec{r}_3), \\
 \vec{n}_{5H} = -0.50 \vec{r}_3, \quad \vec{n}_{5C_2} = 0.50 \vec{r}_3
 \end{array}$$

b_{2u}

$$\begin{aligned} \vec{n}_{6C_1} &= 0.644\vec{r}_1 - 0.292\vec{r}_2 - 0.292\vec{r}_3, \quad \vec{n}_{6C_2} = -0.348\vec{r}_1 - 0.384\vec{r}_2 + 0.638\vec{r}_3 \\ \vec{n}_{7C_1} &= -0.5(\vec{r}_2 + \vec{r}_3), \quad \vec{n}_{7C_2} = 0.50\vec{r}_2, \\ \vec{n}_{8C_1} &= -\vec{r}_1/2, \quad \vec{n}_{8C_2} = \vec{r}_1/2, \\ \vec{n}_{9H} &= 0.25(-1.08\vec{r}_1 + 1.055\vec{r}_2 - 0.067\vec{r}_3), \quad \vec{n}_{9C_1} = 0.283(\vec{r}_2 + \vec{r}_3), \\ &\quad \vec{n}_{9C_2} = 0.281\vec{r}_1 - 0.553\vec{r}_2 + 0.045\vec{r}_3, \\ \vec{n}_{10H} &= -0.50\vec{r}_3, \quad \vec{n}_{10C_2} = 0.50\vec{r}_3, \end{aligned}$$

 b_{1g}

$$\begin{aligned} \vec{n}_{110} &= 0.338(\vec{r}_3 - \vec{r}_2), \quad \vec{n}_{11C_1} = 0.485(\vec{r}_2 - \vec{r}_3), \\ &\quad \vec{n}_{11C_2} = 0.276(0.517\vec{r}_2 + \vec{r}_1), \\ \vec{n}_{12C_1} &= 0.204(\vec{r}_2 - \vec{r}_3), \quad \vec{n}_{12C_2} = -0.42\vec{r}_1 - 0.655\vec{r}_2 + 0.39\vec{r}_3, \\ \vec{n}_{13C_1} &= 0.50(\vec{r}_3 - \vec{r}_2), \quad \vec{n}_{13C_2} = 0.50\vec{r}_2, \\ \vec{n}_{14H} &= 0.25(-1.08\vec{r}_1 + 1.055\vec{r}_2 - 0.067\vec{r}_3), \quad \vec{n}_{14C_1} = 0.09(\vec{r}_3 - \vec{r}_2) \\ &\quad \vec{n}_{14C_2} = 0.281\vec{r}_1 - 0.553\vec{r}_2 + 0.045\vec{r}_3, \\ \vec{n}_{15H} &= -0.50\vec{r}_3, \quad \vec{n}_{15C_2} = 0.50\vec{r}_3, \end{aligned}$$

 a_g

$$\begin{aligned} \vec{n}_{16C_1} &= 0.644\vec{r}_1 - 0.292\vec{r}_2 - 0.292\vec{r}_3, \quad \vec{n}_{16C_2} = -0.674\vec{r}_1 - 0.392\vec{r}_2 - 0.01\vec{r}_3, \\ \vec{n}_{17H} &= 0.25(-1.08\vec{r}_1 + 1.055\vec{r}_2 - 0.067\vec{r}_3), \quad \vec{n}_{17C_1} = 0.283(\vec{r}_2 + \vec{r}_3), \\ &\quad \vec{n}_{17C_2} = 0.25(1.95\vec{r}_1 - 0.63\vec{r}_2 + 0.18\vec{r}_3), \\ \vec{n}_{18C_2} &= \vec{r}_1/2, \\ \vec{n}_{19C_1} &= 0.408(-\vec{r}_2 - \vec{r}_3), \quad \vec{n}_{19C_2} = 0.408(\vec{r}_2 + \vec{r}_1), \\ \vec{n}_{20C_1} &= -\vec{r}_1/2, \quad \vec{n}_{20C_2} = \vec{r}_1/2, \\ \vec{n}_{21H} &= 0.50\vec{r}_3, \quad \vec{n}_{21C_2} = -0.50\vec{r}_3, \end{aligned}$$

Tabelle 11 G Matrizen des p-Benzochinon.

b_{3u}	0.177	-0.119	0.048	0.005	-0.0364
	-0.119	0.205	-0.061	-0.047	-0.039
	0.048	-0.061	0.166	0.129	-0.061
	0.005	-0.047	0.129	(0.54) 0.97	-0.022
	-0.0364	-0.039	-0.061	-0.022	(0.58) 1.075

b_{2u}	0.484	-0.008	-0.109	0.015	0.166	
	-0.008	0.132	-0.062	-0.19	-0.039	
	-0.109	-0.062	0.146	0.035	0	
	0.015	-0.19	0.035	(0.63) 1.057	0.025	
	0.166	-0.039	0	0.025	(0.58) 1.075	
b_{1g}	0.177	0.001	-0.119	-0.005	-0.035	
	0.001	0.314	-0.153	0.091	0.152	
	-0.119	-0.153	0.205	-0.098	-0.039	
	-0.005	0.091	-0.098	(0.618) 1.045	0.027	
	-0.035	0.152	-0.039	0.027	(0.58) 1.075	
a_g	0.254	-0.111	-0.110	-0.002	-0.111	0.087
	-0.111	(0.55) 0.98	0.14	-0.008	0.034	-0.022
	-0.110	0.14	0.166	0.046	0	-0.061
	-0.002	-0.008	0.046	0.083	-0.050	-0.067
	-0.111	0.034	0	-0.050	0.146	0
	0.087	-0.022	-0.061	-0.067	0	(0.58) 1.075

Die in Klammern angegebenen Werte sind für das deuterierte p-Benzochinon einzusetzen.

- b) 5 Berechnung der Kraftkonstanten aus den Normalschwingungen in den Symmetrieklassen b_{2u} und b_{3u} .

Die Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage Z 23 (ZUSE KG, Bad Hersfeld) des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt/Main ausgeführt.

Untenstehende Übersicht veranschaulicht den Verlauf der näherungsweise Berechnung der Kraftkonstanten aus den Wellenzahlen der Normalschwingungen in den Symmetrieklassen.

Prozedur Rutishauser Sie berechnet die Eigenwerte der Säkulargleichungen bei zunächst angenommenen Kraftkonstanten.

Prozedur Es werden aus berechneten und gemessenen Wellenzahlen von p-Benzochinon und deuteriertem p-Benzochinon die Fehlerquadratsummen $(\lambda_{i \text{ gem.}} - \lambda_{i \text{ ber.}})^2$ gebildet.

Quadratsumme
$$\sum_i \frac{(\lambda_{i \text{ gem.}} - \lambda_{i \text{ ber.}})^2}{\lambda_{i \text{ gem.}}}$$

Prozedur In dieser Prozedur wird jede einzelne Kraftkonstante der F Matrix variiert (Gradientenbildung). Zu jeder Variation über die Prozedur Rutishauser die neue Quadratsumme gebildet. Aus den berechneten Wellenzahlen ist die Zugehörigkeit jeder Kraftkonstanten zu den eingelesenen Wellenzahlen ersichtlich.

steepest
descent

Nach der Variation aller Kraftkonstanten wählt die Prozedur einen neuen Satz von Kraftkonstanten, der die Quadratsumme verringert und damit gemessene und berechnete Wellenzahlen einander näherbringt.

Das hier nur kurz angedeutete Programm ist mit näheren Erläuterungen im Anhang dieser Arbeit wiedergegeben.

Wahl der eingelesenen Wellenzahlen:

Für das p-Benzochinon wurden die von Prichard (10, Tabelle 2) angegebenen Wellenzahlen der Symmetrieklassen b_{2u} und b_{3u} , deren Zuordnung zu den Normalschwingungen für oberhalb 650 cm^{-1} liegende Wellenzahlen auch durch die Veränderungen im Spektrum des adsorbierten p-Benzochinon richtig erscheint, angenommen.

Für das deuterierte p-Benzochinon liegen dann die Wellenzahlen der C=O, C-C und C=C Valenzschwingungen aus (10,12) ebenfalls fest. Für die unterhalb 800 cm^{-1} liegenden nicht bekannten Wellenzahlen der Ring- und C=O Deformationsschwingungen, die

sich bei Deuterierung weniger stark verändern (1,18), wurden zunächst nur etwas unterhalb der Wellenzahlen des p-Benzochinon liegende Werte angenommen (680 cm^{-1} statt 743 cm^{-1} und 390 cm^{-1} statt 409 cm^{-1}). Nach zweimaligem Durchlauf des angegebenen Programms stimmen für das p-Benzochinon die berechneten Wellenzahlen dieser Schwingungen fast mit den gemessenen Wellenzahlen überein. Es wurden jetzt für das deuterierte p-Benzochinon etwas veränderte (400 cm^{-1} und 635 cm^{-1}), der Rechnung besser angepaßte Werte angenommen.

Im Spektrum des deuterierten p-Benzochinon (10,12) liegt eine breite und intensive Bande bei 800 cm^{-1} . Erste Rechnungen zeigten, daß in der Nähe dieses Wertes beide C-D Deformationsschwingungen liegen. Dieser Wert wurde zunächst als gemessene Wellenzahl für beide Schwingungen eingelesen. Später wurde der aus der Isotopenregel von Redlich und Teller (1,12) berechnete Wert angenommen.

Isotopenregel von Teller-Redlich:

$$\frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \dots \cdot \lambda_f}{\lambda_1' \cdot \lambda_2' \cdot \dots \cdot \lambda_f'} = \left[\left(\frac{m_D}{m_H} \right)^n \left(\frac{M}{M'} \right)^t \left(\frac{T_a}{T_a'} \right)^r \right]^{1/2}$$

Es sind λ_f und λ_f' die Wellenzahlen des p-Benzochinon und des deuterierten p-Benzochinon in der entsprechenden Symmetrieklasse, m_D und m_H die Massen von Deuteron und Proton, M und M' die Gesamtmassen der Moleküle, T_a und T_a' die Trägheitsmomente in den Koordinatenrichtungen, n die Zahl der C-H Schwingungen in der gewählten Symmetrieklasse, t und r sind 1, wenn Translationen oder Rotationen in der entsprechenden Klasse auftreten.

Die Anwendung der Isotopenregel auf das p-Benzochinon ergibt für den Quotienten der Wellenzahlprodukte in den Symmetrieklassen (12):

$$\begin{aligned} a_g \quad m_D/m_H &= 1.999, & b_{1g} \quad m_D/m_H \cdot (T_z/T_z')^{1/2} &= 1.94, \\ b_{2u} \quad m_D/m_H \cdot (M/M')^{1/2} &= 1.964, & b_{3u} \quad m_D/m_H \cdot (M/M')^{1/2} &= 1.964, \end{aligned}$$

Aus der Produktregel werden dann die Wellenzahlen der C-D Deformationsschwingungen berechnet zu:

$$b_{3u} \quad \frac{3062 \ 1596 \ 1302 \ 409 \ 1065}{2274 \ 1562 \ 1256 \ 400 \ \text{C-D Def.}} = 1.964 \quad \text{C-D Def.} = 791 \text{ cm}^{-1}$$

$$b_{2u} \frac{3060 \ 1680 \ 1359 \ 743 \ 944}{2274 \ 1672 \ 1226 \ 635 \text{ C-D Def.}} = 1.964 \quad \text{C-D Def.} = 845 \text{ cm}^{-1}$$

Wahl der Ausgangskraftkonstanten:

Als Ausgangskraftkonstanten sind die Hauptkraftkonstanten durch Vergleich mit bekannten Konstanten gleicher Atomgruppen in ähnlichen Molekülen gewählt worden (1, 2, 18).

Den Wechselwirkungskonstanten wurde der Wert 0 oder ein durch Wellenzahlberechnungen mit der Prozedur Rutishauser sinnvoll erscheinender Wert gegeben (Tabelle 12).

Tabelle 12 Ausgangskraftkonstanten

Hauptkraftkonstanten (10^5 dyn/cm)	Wechselwirkungskonstanten (10^5 dyn/cm)
C-H Val. 5.1	C-C Val. und C-H Def. 0
C-C Val. 4.8	C=C Val. und C-H Def. 0
C=C Val. 7,8	C=O Val. und RingDef. 0
C=O Val. 11,4	C-H Def. und RingDef. 0
C=O Def. 0,6	C-C Val. und C=O Val. 0.6
C-H Def. 0.7	C-C Val. und C=C Val. 0.6
RingDef. 0.7	

Mit diesen Ausgangskonstanten, mit denen die berechneten Wellenzahlen noch bis zu 20 % von den gemessenen Wellenzahlen abweichen, wurde das auf Seite 36 angegebene Programm für jede Symmetrieklasse sechsmal durchlaufen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 13 wiedergegeben.

Tabelle 13

b_{2u}

p-Benzochinon				deuter. p-Benzochinon			
Schwingung	gem.	ber.	Fehler %	gem.	ber.	Fehler %	
C-H Val.	3060	3055	- 0.2	2274	2280	0.3	
C=O Val.	1680	1677	- 0.2	1672	1676	0.3	
C-C Val.	1359	1360	0.1	1226	1218	- 0.8	
C-H Def.	944	939	- 0.5	845	836	- 0.9	
RingDef.	743	743	0	635	635	0	

zugehörige Kraftkonstanten (10^5 dyn/cm) :

C-H Val.	5.07	C-C Val. und C-H Def.	0.44
C-C Val.	5.36	C=O Val. und RingDef.	0.30
C=O Val.	10.80	C-H Def. und RingDef.	0.19
C-H Def.	0.785	C-C Val. und C=O Val.	0.89
RingDef.	0.796		

Fortsetzung von Tabelle 13

^b_{3u}

p-Benzochinon				deuter. p-Benzochinon			
Schwingung	gem.	ber.	Fehler %	gem.	ber.	Fehler %	
C-H Val.	3062	3060	- 0.1	2274	2280	0.3	
C=C Val.	1596	1595	0	1562	1548	- 0.9	
C-C Val.	1302	1284	- 1.3	1256	1245	- 0.9	
C-H Def.	1065	1069	0.4	791	788	- 0.4	
C=O Def.	409	409	0	400	400	0	
zugehörige Kraftkonstanten				(10 ⁵ dyn/cm) :			
C-H Val.	5.07			C-C Val. und C-H Def.	- 0.43		
C-C Val.	5.38			C=C Val. und C-H Def.	- 0.19		
C=C Val.	8.20			C-C Val. und C-C Val.	1.21		
C-H Def.	0.793						
C=O Def.	0.695						

Die erhaltenen Kraftkonstanten für die C-H Val., C-H Def.- und RingDef. Schwingung (5.07, 0.79 und 0.796 10⁵ dyn/cm) sind von ähnlicher Größe wie die für Benzol (18) aus den Symmetrieklassen erhaltenen Mittelwerte dieser Konstanten (5.04, 0.88 und 0.74 10⁵ dyn/cm).

Die Konstanten der C-C, C=C und C=O Valenzschwingungen (5.37, 8.20 und 10.80 10⁵ dyn/cm) weichen von denen der isolierten Einfach- und Doppelbindungen in Äthan, Äthylen und Formaldehyd (4.50, 9.80 und 12.29 10⁵ dyn/cm, 21, 11) und natürlich auch der mittleren Kraftkonstanten der C-C Valenzschwingung des Benzols (6.60 10⁵ dyn/cm) ab.

Von Anno (11) wurde aus der von Badger (22) angegebenen Beziehung zwischen Bildungsabstand und Kraftkonstanten

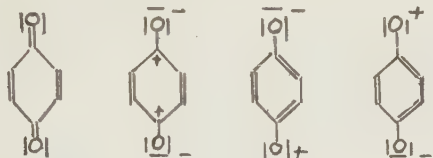
$$r_{C=O} = (C/K_{C=O})^{1/3} + d_{C=O}$$

($C^{1/3} = 1.23$, $d_{C=O} = 0.677\text{\AA}$ berechnet aus bekanntem $K_{C=O}$ und $r_{C=O}$ von Formaldehyd) für p-Benzochinon der Wert 11.0 10⁵ dyn/cm berechnet, der nur wenig von dem hier erhaltenen Wert (10.80 10⁵ dyn/cm) abweicht. Für die erhaltenen Veränderungen der Kraftkonstanten sprechen auch die von Prichard nach der self-consistent field Methode berechneten Bindungsgrade von N(C=O) = 1.71, N(C-C) = 1.36 und N(C=C) = 1.87 (10). Es sind also am

Grundzustand des p-Benzochinon polare Resonanzstrukturen starker beteiligt (12, 23).

Auf der folgenden Abb. sind einige Resonanzstrukturen angegeben.

Resonanzstrukturen des p-Benzochinon:



Die vorherigen Überlegungen zeigen, daß die nach der Wilson-Methode berechneten Kraftkonstanten von annehmbarer Grösse sind. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist somit die gewählte Zuordnung der Wellenzahlen zu den Normalschwingungen in den Symmetrieklassen richtig. Mit den von Anno (11) in Tabelle 2 angegebenen Zuordnungen hätte man Kraftkonstanten erhalten, die zum Teil mit den Kraftkonstanten in anderen Molekülen nicht annähernd übereinstimmen.

b) 6 Berechnung der Wellenzahlen in den Raman-aktiven Symmetrieklassen a_g und b_{1g} .

Nachdem aus dem vorigen Abschnitt die Hauptkraftkonstanten bekannt sind, können aus diesen und einigen Wechselwirkungskonstanten die Wellenzahlen in den Raman-aktiven Symmetrieklassen a_g und b_{1g} berechnet werden. Für das deuterierte p-Benzochinon können die ebenfalls bestimmten Wellenzahlen nicht mit gemessenen verglichen werden, da diese nicht bekannt sind. Sie werden in einer an diese anschließenden Arbeit bestimmt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind mit den gewählten Kraftkonstanten in Tabelle 14 zusammengefaßt.

Tabelle 14

a_g	p-Benzochinon			deuter.p-Benzochinon	
	gem.	ber.	Fehler %	ber.	
C-H Val.	3058	3065	0.2	2325	
C=O Val.	1688	1721	2.0	1710	

Fortsetzung von Tabelle 14

^a_g

	p-Benzochinon			deuter. p-Benzochinon
Schwingung	gem.	ber.	Fehler %	ber.
C=C Val.	1667	1705	2.2	1635
C-H Def.	1149	1158	0.7	863
RingVal.	770	640	- 17.0	594
RingDef.	444	450	1.3	444

gewählte Kraftkonstanten (10^5 dyn/cm) :

C-H Val.	5.07	C-H Def. und RingDef.	0.19
C-C Val.	5.38	C-C Val. und C=C Val.	1.21
C=C Val.	8.20	C-C Val. und C=O Val.	0.89
C=O Val.	10.80	Alle übrigen Wechselwirkungs-	
C-H Def.	0.793	konstanten wurden 0 gesetzt.	
RingDef.	0.796		

^b_{1g}

	p-Benzochinon				deuter. p-Benzochinon
Schwingung aus Tabelle 2	(10)	(11)	(12)	ber.	ber.
C-H Val.	3058	3058	3070	3080	2340
C-C Val.	1149	610	1550	1593	1515
C-H Def.	1360	1360	1200	1140	863
RingDef.	610	540	540	715	695
C=O Def.	540	400	444	293	281

gewählte Kraftkonstanten (10^5 dyn/cm) :

C-H Val	5.07	C-H Def. und RingDef.	0.19
C-C Val.	5.36	Alle übrigen Wechselwirkungs-	
C-H Def.	0.785	konstanten wurden 0 gesetzt.	
RingDef.	0.796		
C=O Def.	0.695		

Die als gemessen angegebenen Werte von p-Benzochinon (in CCl_4) sind einer Arbeit von Stammreich (24) entnommen.

In der Klasse a_g stimmen die berechneten Wellenzahlen - bis auf die bei 770 cm^{-1} liegende totalsymmetrische Ring-breathing-Schwingung (alle Ringvalenzen werden gleichzeitig gedehnt bzw. verkürzt) - überraschend gut mit den Wellenzahlen der drei Arbeiten in Tabelle 2 überein.

Um auch die Zuordnung der Wellenzahlen zu Valenz- und Deformationsschwingungen zu überprüfen, wurde das im vorigen Abschnitt zur Berechnung der Kraftkonstanten benutzte Programm einmal durchlaufen. Die Veränderungen der Wellenzahlen bei Variation nur einer Kraftkonstanten zeigen, daß die Zuordnung richtig ist.

Für die Klasse b_{1g} sind die berechneten Werte mit den angegebenen weniger gut zu vergleichen, da die Zuordnungen in den Arbeiten sehr unterschiedlich sind (Tabelle 14).

Es fehlen hier für die Rechnungen einige Wechselwirkungskonstanten (C=O Def. und Ring Def., C-C Val. und C-H Def.), deren Wert nicht angegeben werden kann. Ein Vergleich der berechneten Wellenzahlen bei Berücksichtigung von Wechselwirkungskonstanten in der Klasse b_{2u} (3055, 1677, 1360, 939 und 743 cm^{-1}) zu den bei der Annahme von nur Hauptkraftkonstanten erhaltenen Wellenzahlen (3055, 1835, 1400, 990 und 665 cm^{-1}) zeigt aber, daß in dieser Klasse Abweichungen bis zu 12 % auftreten. Ähnliche Fehler sind bei den für die Klasse b_{1g} berechneten Wellenzahlen zu erwarten. Die Wellenzahlen liegen den von Zimmermann (12) angegebenen am nächsten.

3. Zuordnung und Diskussion der gemessenen Wellenzahlen des an Fluoriden adsorbierten p-Benzochinon

Die Spektren des an Fluoriden adsorbierten p-Benzochinon (Abb. 4, 5 und 6, Seite 12) zeigen neben Verschiebungen nach kleineren Wellenzahlen (bis zu 150 cm^{-1}) auch einige neue Linien, die im freien Molekül nur im Raman-Spektrum gefunden wurden. Die wahrscheinliche Zuordnung der im adsorbierten Zustand gemessene Wellenzahlen zu den Normalschwingungen, die durch Vergleich mit Lage und Intensität des in III 2 besprochenen Spektrums des freien Moleküls gewonnen werden, sind in Tabelle 15 wiedergegeben.

Tabelle 15 Zuordnung der Wellenzahlen des an Fluoriden adsorbierten p-Benzochinon (Abb. 5, Seite 13)

Schwingung	Klasse	NaF	BaF ₂	KBr IR	Ra (24)
Ring Val.	a_g Ra	765w	765m		770m
C-H Def.	b_{2g} Ra	792m	796w		794w

Fortsetzung von Tabelle 15

Schwingung	Klasse	NaF	BaF ₂	KBr	IR	Ra (24)
C-H Def.	b _{1u}	IR	840s	840m 885w	880s	
C-H Def.	b _{3g}	Ra	965m			932m
C-H Def.	b _{2u}	IR	950vw	945w	944m	
C-H Def.	b _{3u}	IR	1090m	1075w 1090m	1080s	
C-H Def.	a _g	Ra	1142s			1149s
C-C Val.	b _{3u}	IR	1200	1200	1308s	
C-C Val.	b _{2u}	IR	bis vs 1250	bis vs 1250 1310	1360m	
C-H Def.	b _{1g}	Ra	1350m			1360m
C-C Val.	b _{1g}	Ra	1418s			?
C=C Val.	b _{3u}	IR	1585s	1593m	1592s	
C=O Val.	b _{2u}	IR	1660m	1660s	1660vs	
C=O Val.	a _g	Ra	1485 bis vs 1545	1470 bis vs 1510		1688vs
C=C Val.	a _g	Ra	1670m?			1667s

w weich m mittel s stark vs sehr stark (Intensität)

a) p-Benzochinon adsorbiert an NaF

An NaF adsorbiert erscheinen im IR-Spektrum einige neue Linien, die mit Raman-aktiven C-H Deformationsschwingungen fast völlig übereinstimmen.

Das adsorbierte p-Benzochinon hat in Abb. 8a (Seite 20), die in verkleinertem Maßstab noch einmal wiedergegeben ist, die neue Symmetrie C_{2v} , in der weniger symmetrischen Lage a die Symmetrie C_s . Die Verbindung der Normalschwingungen in den Symmetrieklassen der Gruppen V_h , C_{2v} und C_s gibt folgende Übersicht (2) :

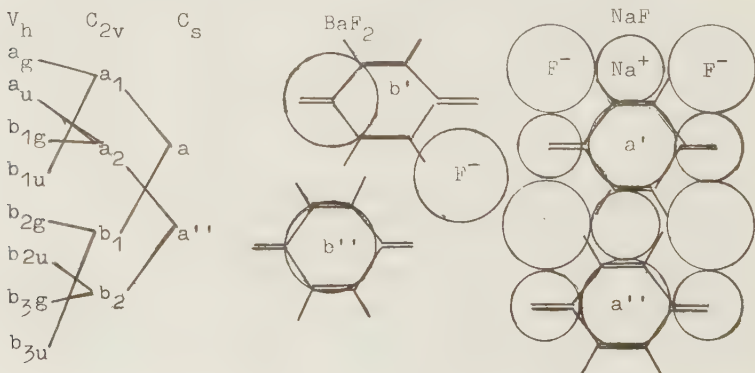


Abb. 8a,b Seite 20

In C_{2v} sind die Klassen a_1 , b_1 und b_2 IR-, a_2 Raman-aktiv; in C_s sind die Klassen a und a IR-aktiv.

Da alle Raman-aktiven C-H Deformationsschwingungen gemessen wurden, scheinen zu Abb. 8a ähnliche unsymmetrische Lagen vorzuliegen.

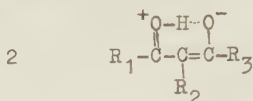
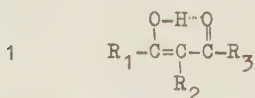
Die Übereinstimmung der im adsorbierten Zustand gemessenen C-H Deformationsschwingungen mit den Wellenzahlen im IR- und Raman-Spektrum (Tabelle 15, Spalte 5 und 6) ist recht gut. Dies spricht für die angegebene Lage, in der die C-H Gruppen im Gegensatz zu den C=O Gruppen zwischen den Ionen der Oberfläche liegen. Nur die Deformationsschwingung (aus der Ebene) bei 880 cm^{-1} ist etwas stärker bis 840 cm^{-1} verschoben. Über die Lage dieser Schwingung in p-disubstituierten Benzolen und p-Benzochinon ist eine Arbeit von Kross (25) erschienen. Aus ihr geht hervor, daß diese C-H Schwingung in den einzelnen Benzolen im Gegensatz zu den übrigen C-H Deformationsschwingungen sehr verschieden ist (794 cm^{-1} in p-Xylen bis 874 cm^{-1} in p-Nitrobenzoesäure und 895 cm^{-1} in p-Benzochinon). Die Verschiebung nach kleineren Wellenlängen ist dabei abhängig von der π -Elektronendichte im Ring. Hierfür ist folgende Begründung angegeben:

In allen Deformationsschwingungen versucht die Bindungseigenfunktion des Zentralatoms der Richtung des äußeren Atoms zu folgen. Das ist besonders gut möglich für die C-H Deformationsschwingungen aus der Molekülebene in ungesättigten Systemen. Die sp^2 Eigenfunktion des C Atoms überlappt bei dieser Schwingung mit den Eigenfunktionen der π -Elektronen und wird in ein Hybrid mit etwas sp^3 Charakter überführt. Je besser diese Eigenfunktion durch Änderung der Hybridisierung dem H Atom folgen kann, um so tiefer wird die Wellenzahl liegen. In substituierten Benzolen mit hoher π -Elektronendichte im Ring liegt darum diese Schwingung bei kleineren Wellenzahlen.

Wahrscheinlich sind die polaren Resonanzstrukturen (Seite 45) am Grundzustand des adsorbierten p-Benzochinon gegenüber dem ungestörten Molekül stärker beteiligt. Dies führt zu einer höheren π -Elektronendichte im Ring und damit zu einer Erklärung der angeführten stärkeren C-H Wellenzahlverschiebung.

Auch die Verringerung der Wellenzahl der C=O Valenzschwingung von 1660 auf 1520 cm^{-1} kann so erklärt werden.

Eine ähnlich große Wellenzahlverschiebung der C=O Valenzschwingung ist nur von enolisierten β -Diketonen bekannt (von 1700 cm^{-1} nach 1540 cm^{-1} , 26). Sie wird durch Anteile der Resonanzstrukturen 1 und 2 erklärt, durch die der Doppelbindungscharakter der C=O Gruppe geschwächt wird.



Die im Spektrum des adsorbierten p-Benzochinon bei 1220 cm^{-1} gefundene Bande wird der im Normalzustand ebenfalls sehr intensiven C-C Valenzschwingung bei 1300 cm^{-1} zugeordnet.

Die große Breite beider Schwingungen (Halbwertsbreite $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$) kann mit verschiedenen unsymmetrischen Lagen an der NaF Oberfläche erklärt werden (Abb. 8a). Zu der breiten Bande bei 1220 cm^{-1} trägt wahrscheinlich auch die zweite C-C Valenzschwingung in b_{2u} (1360 cm^{-1}) bei.

Die Raman-aktive C=O Valenzschwingung in a_g sollte wie die C-H Deformationsschwingungen im IR-Spektrum erscheinen. Natürlich wird sie ähnlich verschoben wie die C=O Schwingung in b_{2u} . Über Ihre Beteiligung an der breiten Bande bei 1520 cm^{-1} kann nichts ausgesagt werden.

Für die Raman-aktive C-C Valenzschwingung in b_{1g} geben Prichard 1149 cm^{-1} , Zimmermann 1550 cm^{-1} und Anno den sicher zu kleinen Wert 610 cm^{-1} an. Die berechnete Wellenzahl betrug 1593 cm^{-1} . Sie liegt für eine C-C Valenzschwingung zu hoch. Im Spektrum des adsorbierten p-Benzochinon liegt eine recht intensive neue Linie bei 1420 cm^{-1} , die dieser Schwingung zugeordnet wird. Diese wird wie die bei 1300 und 1360 cm^{-1} liegenden C-C Valenzschwingungen nach kleineren Wellenzahlen verschoben sein. Es ist anzunehmen, daß die Schwingung im freien p-Benzochinon zwischen 1593 und 1420 cm^{-1} , also bei dem von Zimmermann angegebenen Wert liegt.

Von den im freien Molekül bekannten Raman-aktiven Schwingungen, die im untersuchten Wellenlängenbereich im Spektrum des adsorbierten p-Benzochinon auftreten können, fehlt nur

noch die C=C Valenzschwingung aus der Symmetrieklasse a_g (1667 cm^{-1}).

Aus Abb. 5 (Seite 13) ist ersichtlich, daß nach 24stdg. Vakuum nur bei 1660 cm^{-1} eine Wellenzahl des weniger fest adsorbierten Chinon verbleibt. Wahrscheinlich tragen zu dieser Bande 2 Normalschwingungen bei: die C=O Valenzschwingung noch verbleibender weniger fest adsorbierter Moleküle (1660 cm^{-1}) und die erwähnte Raman-aktive C=C Valenzschwingung. Auch die IR-aktive C=C Valenzschwingung in b_{2u} ist bei Adsorption nur um 7 cm^{-1} (1592 cm^{-1} nach 1585 cm^{-1}) verschoben.

b) p-Benzochinon adsorbiert an BaF_2

Bei Adsorption von p-Benzochinon an BaF_2 ist es nicht möglich das positive Ende beider $\overset{+}{\text{C}}=\overset{-}{\text{O}}$ Dipole oberhalb von Fluorionen zu lagern. Die beiden in Abb. 8b (Seite 48) angedeuteten Lagen sind wahrscheinlich. In b' liegt der positive Teil des einen Dipols über einem Fluorion, während der zweite zwischen den Ionen liegt. In b'' liegt der Chinonring über einem Fluorion.

Im IR-Spektrum des adsorbierten p-Benzochinon (Abb. 4 und 5, Seite 16) wurden ähnliche Wellenzahlverschiebungen wie an NaF gemessen. Allerdings ist jetzt die Intensität der normalen C=O Schwingung bei 1660 cm^{-1} sowohl bei Zugabe nur sehr geringer Mengen p-Benzochinon (ähnliche Isothermenmessungen wie in Abb. 6 für NaF) als auch nach 24 stdg. Vakuum ähnlich groß wie die der gestörten C=O Schwingung bei 1490 cm^{-1} . Das kann mit der Lage b'' , in der nur eine C=O Gruppe stark beeinflusst wird, erklärt werden.

Zu Raman-Schwingungen gehörende Wellenzahlen wurden nur bei 760 cm^{-1} und 794 cm^{-1} gefunden.

Eine Beeinflussung nur einer C=O Gruppe liegt auch für das 1-Hydroxy-anthrachinon vor (27, 21 Seite 691). Es erscheint im IR-Spektrum neben der gegenüber Anthrachinon ungeänderten Wellenzahl der C=O Valenzschwingung (1673 cm^{-1}) eine zweite (1636 cm^{-1}), die zu der durch innere Wasserstoffbrückenbindung beeinflussten C=O Gruppe gehört.

c) Zur Berechnung der Kraftkonstanten- und Wellenzahlveränderungen des adsorbierten p-Benzochinon

Von E. Müller (28) wurde die Wellenzahlverschiebung der O-H Valenzschwingung des Methanol unter dem Einfluß benachbarter Ionen (Alkali- und Erdalkalihalogenidlösungen) gemessen und nach einer elektrostatischen Theorie berechnet. Es wurde die Wechselwirkung mit anderen Normalschwingungen vernachlässigt und der Theorie ein einzelner O-H Oszillator zu Grunde gelegt.

Eine ähnliche Behandlung der in dieser Arbeit bei Adsorption an NaF stark verschobenen C=O Valenzschwingung des p-Benzochinon ist aus folgenden Gründen nicht möglich:

Die Massen beider Atome sind nur wenig voneinander verschieden, so daß ihre Auslenkungen während der Normalschwingung von ähnlicher Größe sind. Die Wechselwirkung mit den übrigen Normalschwingungen derselben Symmetrieklasse ist nicht vernachlässigbar. Gegenüber dem ungestörten p-Benzochinon treten schwer berechenbare Ladungsverschiebungen im adsorbierten Molekül auf (geänderte Verteilung des Gewichts der Resonanzstrukturen am Grundzustand).

Eine Möglichkeit zur theoretischen Behandlung der bei der Adsorption auftretenden Wellenzahlverschiebungen gibt die Anwendung der Wilson-Methode. Diese muß allerdings geändert werden, da jetzt die Voraussetzungen freier Translation und Rotation fortfallen. Das Molekül schwingt gegen die Oberfläche und führt statt freier Rotationen Pendelschwingungen um den Schwerpunkt aus.

Es müssen die G Matrizen neu berechnet werden (veränderte Symmetriekoordinaten). Es fehlen jedoch die geometrischen Größen des adsorbierten Moleküls, die sich gegenüber dem freien Zustand sicher geändert haben. Auch liegen nicht alle Wellenzahlen des adsorbierten Moleküls vor, da unterhalb 650 cm^{-1} nicht gemessen werden konnte. Dies ist jetzt aber kritischer, da bei der neuen Symmetrie C_s (Seite 43) zur Berechnung der Säkulargleichung für beide Symmetrieklassen je 15 Wellenzahlen bekannt sein müssen. Von diesen liegen in der Symmetrieklasse a 4, in a 5 unterhalb 650 cm^{-1} . Die angedeuteten Schwierigkeiten sind für kleinere Moleküle geringer. in ei-

ner weiteren Arbeit in diesem Institut sollen in einer Tieftemperaturkuvette die IR-Spektren adsorbierter Moleküle (N_2 , CH_4 u.a.) gemessen und die zu erwartenden Veränderungen der Wellenzahlen berechnet werden.

Für das an NaF adsorbierte p-Benzochinon wurden in einer Näherung die Kraftkonstanten aus den zur Symmetrieklasse b_{2u} gehörenden neuen Wellenzahlen bei ungeänderter G-Matrix berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 wiedergegeben.

Tabelle 16

 b_{2u}

Schwingung	gem.	ber.	Fehler %	ber. Kraftkonstanten
				(10^5 dyn/cm)
C-H Val.	3060	3058	- 0.1	adsorb. frei
C=O Val.	1525	1530	0.3	C-H Val. 5.07 5.07
C-C Val.	1220	1218	- 0.2	C-C Val. 4.99 4.99
C-H Def.	955	966	1.1	C=O Val. 9.72 10.80
RingDef.	743	735	- 1.1	C-H Def. 0.775 0.785
Für die C-H Valenzschwingung				RingDef. 0.80 0.80
und Ring Deformations-			C-C Val. u.C-H Def.	0.72 0.44
schwingung wurden die			C=O Val. u.RingDef.	0.71 0.30
ungeänderten Wellenzah-			C-H Def. u.RingDef.	0.19 0.19
len angenommen.			C-C Val. u.C=O Val.	1.21 0.89

Der Vergleich mit den Kraftkonstanten des freien Moleküls zeigt eine Verringerung für die Hauptkraftkonstanten der C=O und C-C Valenzschwingungen. Die Wechselwirkungskonstanten sind im adsorbierten Zustand größer, da die Wellenzahlen näher zueinander liegen.

Die Kraftkonstante der C=O Valenzschwingung ist in dieser Näherung von 10.80 (isolierte Doppelbindung bei $12.29 \cdot 10^5$ dyn/cm) nach 9.72 weiter in Richtung der bei $5.1 \cdot 10^5$ dyn/cm liegenden Kraftkonstanten der C-O Gruppe verschoben.

Auch dies bestätigt, daß am Grundzustand des adsorbierten Moleküls die auf Seite 40 angegebenen polaren Resonanzstrukturen stärker beteiligt sind.

4. Elektronenspektren des an Fluoriden adsorbierten p-Benzochinon

Nach der Adsorption des p-Benzochinon an NaF war - auch bei sehr geringen Belegungsdichten - eine deutlich grüne Färbung beobachtbar, die sich bei der Adsorption an den übrigen Salzen auch bei größeren Belegungsdichten nicht zeigte.

Um diese offensichtlichen Unterschiede in den Elektronenspektren der adsorbierten Moleküle genauer angeben zu können, wurden die Spektren im CARY 100 gemessen. Das p-Benzochinon war dabei in derselben Küvette nur an etwa 0.5 mg auf die NaCl aufsublimiertem Salz adsorbiert. Zum Vergleich mit den Spektren des weniger stark beeinflussten Moleküls wurden ebenfalls die aus vorliegenden Arbeiten (29, 30, 31) bereits bekannten Spektren des p-Benzochinon in einem polaren (Methanol) und einem unpolaren (n Hexan) Lösungsmittel gemessen (Abb.13).

Die Auswertung der Spektren zeigt, daß die $\pi \rightarrow \pi^*$ Bande bei 2400 Å bei der Adsorption des Moleküls unverschoben bleibt. Dagegen werden die $\pi \rightarrow \pi^*$ Bande bei 2800 Å und die $n \rightarrow \pi^*$ Bande bei 4500 Å bei der Adsorption an NaF und BaF₂ sowie in Methanol gegenüber den Banden des ungestörten Moleküls wie folgt verschoben:

Die $\pi \rightarrow \pi^*$ Bande von 2800 Å nach 2900 Å.

Die $n \rightarrow \pi^*$ Bande von 4500 Å nach 3900 Å.

Beide Banden sind im freien Molekül aus Symmetriegründen verboten und können nur bei gleichzeitigen Schwingungsübergängen auftreten. Aus den Spektren des adsorbierten p-Benzochinon ist ersichtlich, daß es infolge der Störung des Moleküls durch die Gitterionen der Salzoberfläche zu einer Lockerung des Übergangsverbotes kommt. Es vergrößert sich das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten der verschobenen Banden bei 2900 Å und 3900 Å zu dem Extinktionskoeffizienten der unverschobenen Bande bei 2400 Å bei der Adsorption an NaF um etwa die Faktoren 15 bzw. 100.

Die anfangs erwähnte grüne Färbung zeigt sich in den Spektren der Abb. 13 in einer nur für das an NaF adsorbierte p-Benzochinon auftretenden neuen Bande bei 6200 Å.

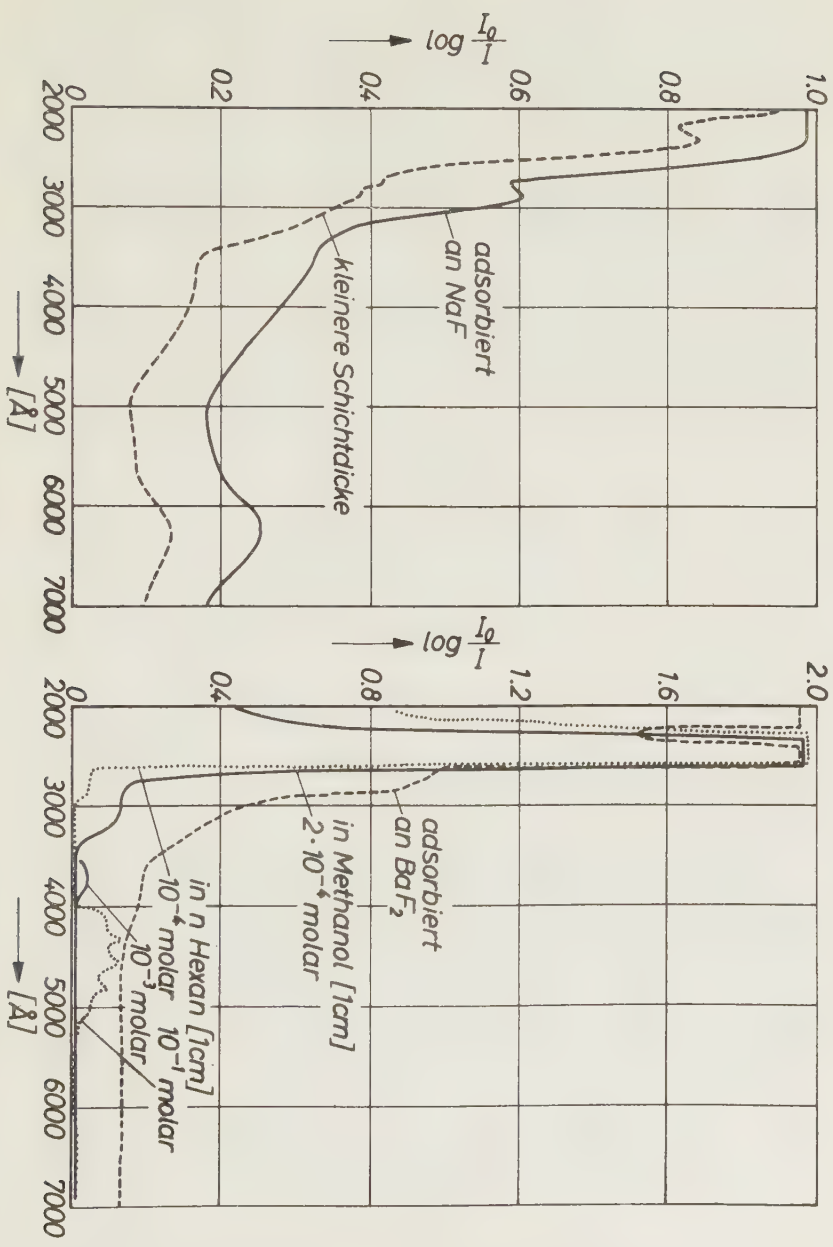


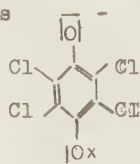
Abb 13 Elektronenspektren von p-Benzochinon

Derartig neuauftretende Banden sind bei Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen als Charge Transfer-Absorptionsbanden bekannt (32). In einer Arbeit von Briegleb (33) über EDA-Komplexe von s-Trinitrobenzol mit Halogenionen (Cl^- , Br^- , J^-) bilden die Halogenionen den Elektronendonator. Da die Ionisierungsenergie des Fluorions von ähnlicher Größe ist ($\text{J}^- = 3.24\text{eV}$, $\text{Br}^- = 3.60\text{eV}$, $\text{Cl}^- = 3.83\text{eV}$, $\text{F}^- = 3.66\text{eV}$, 34), sollte auch das Fluorion den Elektronendonator in derartigen Komplexen bilden können.

Das p-Benzochinon tritt in EDA-Komplexen häufig als Elektronenacceptor auf (32). Bei der Adsorption an NaF bewirken die elektrostatischen Kräfte zwischen den Na^+ Ionen und den C=O Dipolen, wie schon bei der Behandlung der Infrarotspektren begründet wurde, daß der Chinonring direkt oberhalb eines Fluorions liegt. In dieser Lage bestehen günstige Überlappungsmöglichkeiten zwischen den niedrigsten unbesetzten π Orbitals des p-Benzochinon und den höchsten besetzten Orbitals des Fluorions. Es wird angenommen, daß die bei der Adsorption des p-Benzochinon an NaF erhaltene neue Bande im Elektronenspektrum einer Charge Transfer-Absorptionsbande mit dem Fluorion als Donator- und dem p-Benzochinon als Acceptorkomponente entspricht.

Für die aus den Infrarotspektren begründete Lage des an BaF_2 adsorbierten p-Benzochinon in Abb. 5b (Seite 20) sind keine derartig günstigen Überlappungsmöglichkeiten gegeben, und es wurde im Elektronenspektrum auch keine neue Bande gemessen.

Starke Verschiebungen der Wellenzahlen der C=O und C-C Valenzschwingungen (200 cm^{-1}) sind von Kainer (35) bei den weitgehend ionar vorliegenden Komplexverbindungen von halogenierten Chinonen mit Tetramethyl-p-Phenylendiamin gemessen worden. Das von ihnen ebenfalls bestimmte Elektronenspektrum zeigt eine sehr intensive Bande ($\log \epsilon = 4.0$) bei 4500 Å des



Ions.

Die IR-Spektren des an Fluoriden adsorbierten p-Benzochinon weisen wegen ebenfalls starker Wellenzahlverschiebungen zunächst auch auf einen Elektronenübergang hin. Es bleiben aber im Elektronenspektrum des adsorbierten p-Benzochinon die etwas verschobenen Banden des freien Moleküls erhalten, und es tritt nur bei Adsorption an NaF eine neue Bande auf.

Es ist daher anzunehmen, daß der ionare Anteil ($b^2/a^2 + b^2$) an der Wellenfunktion des Grundzustandes des bei der Adsorption von p-Benzochinon an NaF angenommenen EDA-Komplexes

$$\varphi_N(\text{DA}) = a\varphi_O(\text{DA}) + b\varphi_1(\text{D}^+\text{A}^-) + \dots \quad (32, \text{Seite } 7)$$

noch gering ist, und die im Infrarotspektrum des adsorbierten p-Benzochinon erhaltenen Wellenzahlverschiebungen im wesentlichen auf die elektrostatische Wechselwirkung der C=O Dipole mit den Gitterionen zurückzuführen sind.

IV IR-Spektren adsorbierter Benzoesäure

Carbonsäuren liegen im flüssigen und festen Zustand im allgemeinen in der dimeren Form mit starken Wasserstoffbrücken zwischen den Carbonyl- und Hydroxylgruppen der beiden Moleküle vor (3).

Für ihre Infrarotspektren sind die mit der $\begin{array}{c} \text{O-H} \\ | \\ \text{-C=O} \end{array}$ Gruppe verbundenen Schwingungen charakteristisch.

Die O-H Valenzschwingung, die in der monomeren Form bei 3550 cm^{-1} liegt, zeigt sich in der dimeren Form durch intensive Absorption zwischen 2500 und 3000 cm^{-1} .

Für die O-H Deformationsschwingung aus der Molekülebene, die in der dimeren Säure bei 930 cm^{-1} liegt und deren Intensität stark von der Umgebung des Moleküls abhängig ist, ist in der monomeren Form keine Wellenzahl angegeben (3).

Die bei 1300 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} liegenden Banden werden von Hadzi und Sheppard (36) der mit der C-O Valenzschwingung gekoppelten O-H Deformationsschwingung zugeordnet.

Infrarotspektren der Benzoesäure, die an Alkalihalogeniden adsorbiert war, sind von Karagounis (7) und Farmer (37) gemessen worden.

Es wurden zunächst die Messungen von Farmer wiederholt : Es wurde das Spektrum der dimeren Benzoesäure in einem KBr Preßling gemessen. Danach wurde dieselbe Benzoesäuremenge mit KBr 15 Minuten fein verrieben und dann 2 Stunden auf 80° C erhitzt. Das von der anschließend gepreßten Tablette gemessene Spektrum (Abb.14) ist jetzt nach Farmer das Spektrum der an den Bromiden durch Wasserstoffbrückenverbindung adsorbierten monomeren Benzoesäure. Das Spektrum wandelt sich analog zu Messungen von Tolk (38) nach einigen Tagen in das Spektrum der dimeren Benzoesäure um. Nach Tolk zeigen Röntgendiagramme der KBr Tabletten, daß es unter dem Einfluß eindiffundierender geringer Wassermengen zu einer Rekristallisation zu größeren Kristallen in den KBr Tabletten kommt. Dadurch verringert sich die Gesamtoberfläche, und die vorher monomer adsorbierte Benzoesäure wandelt sich in die normale dimere Form um. Das Infrarotspektrum der Benzoesäure, die in der in dieser Arbeit üblichen Weise an aufsublimierten NaCl adsorbiert war, ist in Abb.15 wiedergegeben. Da die Benzoesäure bei Zimmertemperatur einen sehr geringen Dampfdruck besitzt (10^{-4} Torr, 14), stellt sich das Adsorptionsgleichgewicht erst

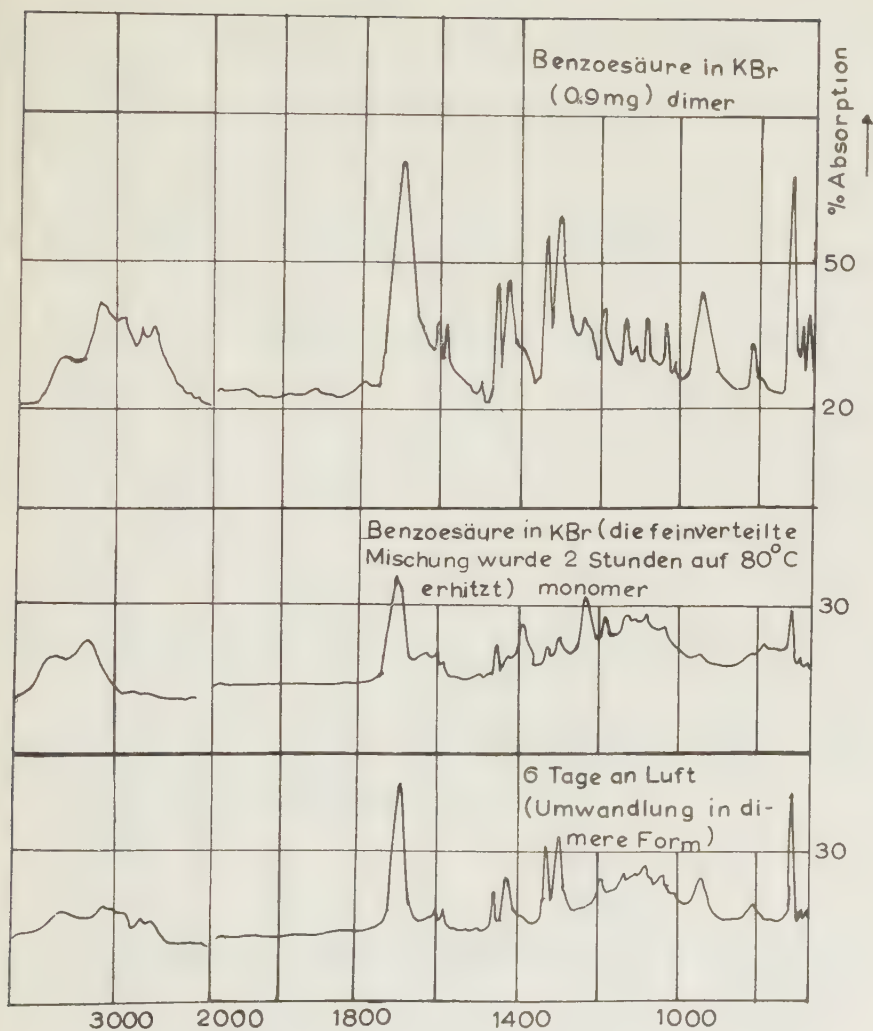


Abb. 14 IR-Spektren von Benzoessäure in KBr



Abb.15 IR-Spektren von Benzoessäure adsorbiert an NaCl

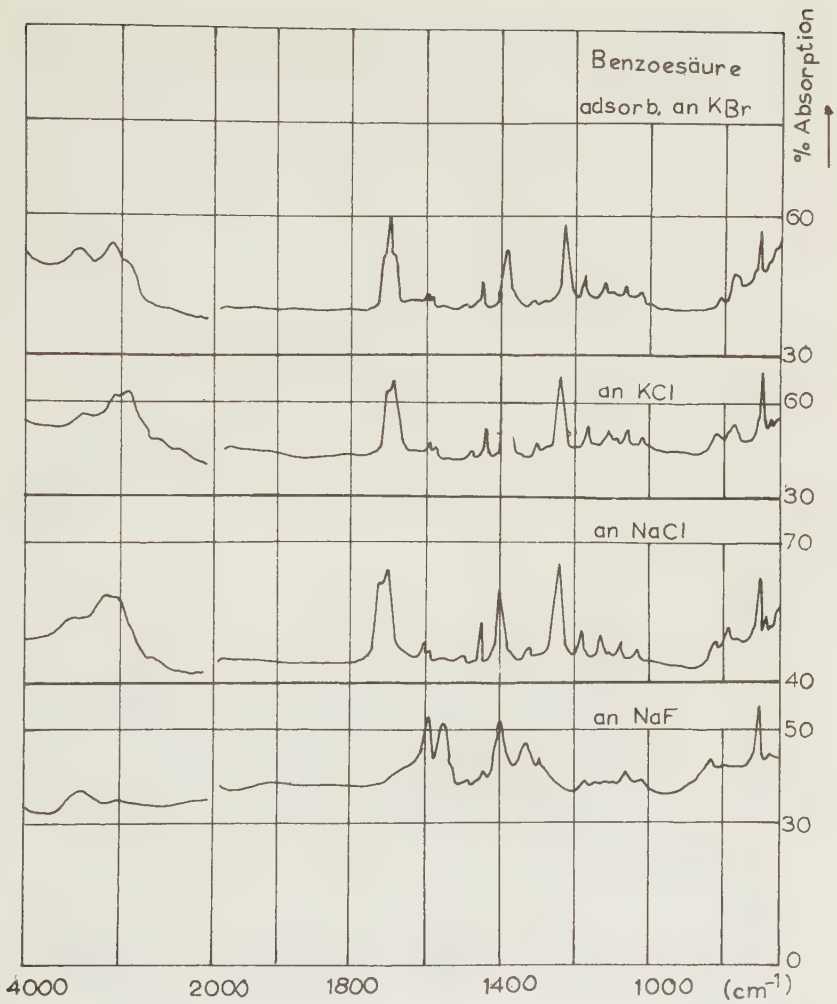


Abb. 16 IR-Spektren von Benzoessäure adsorbiert an KBr

KCl, NaCl und NaF

nach etwa 3 Stunden ein. Die Spektren in Abb. 15 zeigen wie in KBr zunächst die an den Chlorionen adsorbierte monomere Form der Benzoesäure, die sich bei der Belüftung der Küvette allmählich in die dimere Form umwandelt. Diese ist dann sofort abpumpbar, während die Banden der monomer adsorbierten Benzoesäure nach 24 stdg. Verbindung mit dem Vakuum nur 20 % ihrer Intensität einbüßen.

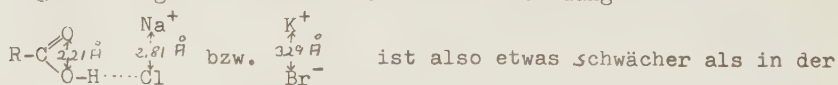
Abb. 16 zeigt die Spektren der an anderen Alkalihalogeniden adsorbierten Benzoesäure.

In Tabelle 17 sind wie bei Farmer (37) die für die $\begin{smallmatrix} \text{O-H} \\ \text{-C=O} \end{smallmatrix}$ Gruppe erhaltenen Wellenzahlen zusammengefaßt.

Tabelle 17 IR-Spektren der Benzoesäure (cm^{-1})

Schwingung	dimer		monomer adsorbiert an		
	in KBr	Gas (39)	NaCl	KCl	KBr
O-H Val.	2550-3000	3571	2900-3150	2900-3150	3000-3200
C=O Val.	1690	1757	1710	1710	1700
O-H Def. und C-O Val. Char.	1425	1344	1405	1400	1385
O-H Def. und C-O Val. Char.	1290	1179	1245	1245	1230
O-H Def.	930	-	-	-	-

Die O-H Valenzschwingung ist gegenüber der monomeren Form bei der Adsorption an Chloriden um 550 cm^{-1} an Bromiden um 500 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Die Verschiebung ist etwas geringer als in der dimeren Benzoesäure. Die zur Oberfläche der Halogenide angenommene Wasserstoffbrückenbindung



ist also etwas schwächer als in der

dimeren Form $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\cdots\text{H}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$, welche durch 2 Wasserstoff-

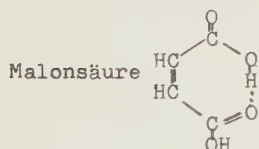
brücken zusammengehalten wird und besonders stabil ist.

Auch alle anderen Wellenzahlen der durch Adsorption direkt beeinflussten Normalschwingungen in Tabelle 17 liegen zwischen den Werten der monomeren und dimeren Form. Die etwas stärkere Verschiebung der Wellenzahlen der an Chloriden adsorbierten Benzoesäure ist zu erwarten, da wegen des kleineren Chlorions

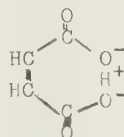
(Radius $F^- = 1.33 \text{ \AA}$, $Cl^- = 1.81 \text{ \AA}$, $Br^- = 1.96 \text{ \AA}$) die elektrostatischen Kräfte gegenüber der Adsorption an Bromiden stärker sind.

Bei der Adsorption an den wesentlich kleineren Fluorionen ist eine weitere Verschiebung der O-H Valenzschwingung nach kleineren Wellenzahlen zu erwarten. In den Spektren der an NaF , BaF_2 und CaF_2 adsorbierten Benzoesäure (Abb.17) ist jedoch keine zu O-H-Valenzschwingungen oder Deformationsschwingungen gehörende Wellenzahl zu erkennen. Die Spektren stimmen jetzt fast völlig mit Spektrum des Natriumbenzoats überein. Es treten die für die $-C(=O)O^-$ Gruppe bekannten Schwingungen bei 1400 und 1560 cm^{-1} auf (3,4).

Für sehr starke Wasserstoffbindungen ist die O-H Valenzschwingung nur durch breite Banden sehr geringer Intensität angedeutet (3). Für Nickeldimethylglyoxim wurde bei 1775 cm^{-1} eine sehr schwache O-H Bande gemessen (40). Es liegen hier symmetrische O-H-O Brücken vor (21, Seite 694). Cardwell (41) nimmt zur Deutung der gemessenen Unterschiede der IR-Spektren von



und des Hydrogen Maleat Anions



die angedeutete Lage des H^+ Ions an. Im Spektrum sind keine O-H Schwingungen, sondern nur für die $-C(=O)O^-$ Gruppe bekannte Salzbanden zu erkennen.

Für die an Fluoriden gemessenen Spektren der Benzoesäure wird eine ähnlich symmetrische Wasserstoffbrücke $-C(=O)O^- \cdots H^+ \cdots F^-$ zur Oberfläche der Fluoride angenommen, die das dem Natriumbenzoat fast gleiche Spektrum erklärt.

Nach de Boer (6) tritt bei Adsorption von u.a. Alizarin und Pikrinsäure an BaF_2 und CaF_2 bei $200^\circ C$ eine Reaktion unter Bildung von Fluorwasserstoff ein. Die nicht von Salz bedeckte Glasoberfläche wird dabei durch Einwirkung des Fluorwasserstoffs stark getrübt.

Eine derartige Reaktion würde natürlich auch die hier erhaltenen Spektren erklären. Es wurde jedoch bei Zimmertemperatur gearbeitet und es war keine Mattierung der Glasoberflächen in der Küvette beobachtbar. Auch zeigt das noch zu beschreibende

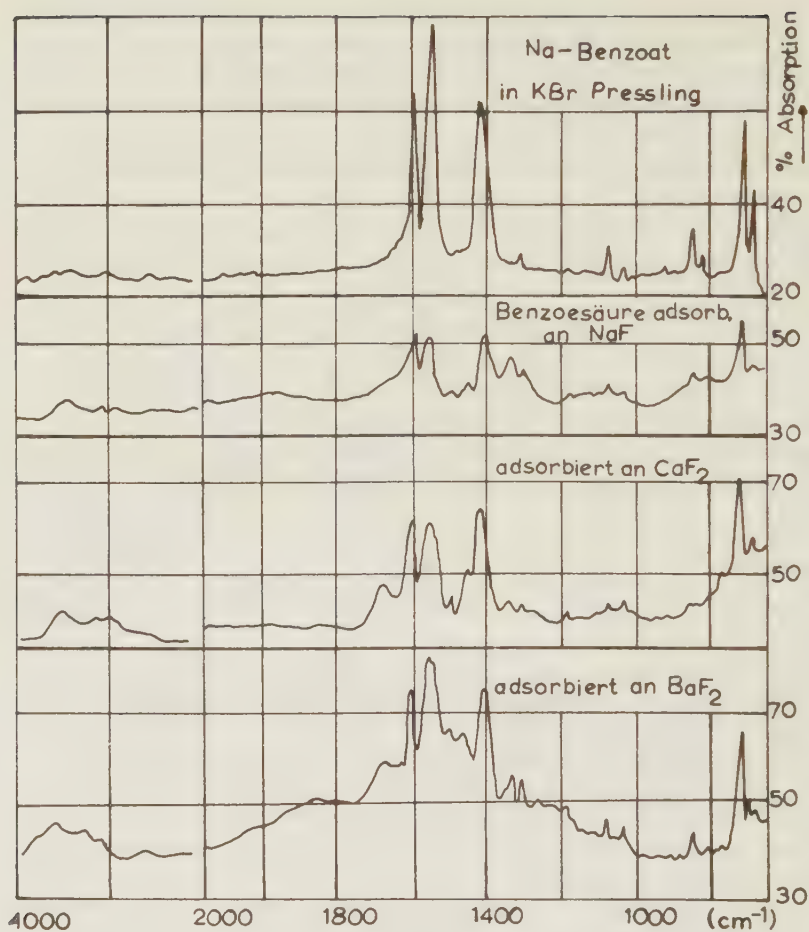


Abb 17 IR-Spektren von Na-Benzoat in KBr und Benzoessäure adsorbiert an NaF BaF_2 und CaF_2

Spektrum von an BaF_2 adsorbiertem o-Nitrophenol ähnlich starke Veränderungen. Für an BaF_2 adsorbiertes o-Nitrophenol konnte jedoch von de Boer auch bei höheren Temperaturen kein Fluorwasserstoff nachgewiesen werden, so daß hier reine Adsorption vorliegt.

Dies wird auch für die adsorbierte Benzoesäure angenommen.

V IR-Spektren des adsorbierten Phenol

Für das Phenol sind wie bei der Benzoesäure bei Adsorption an Alkalihalogeniden durch Wechselwirkung der jetzt eine geringere Acidität besitzenden O-H Gruppe mit den Oberflächenionen starke Veränderungen im Spektrum zu erwarten.

Das Phenol besitzt im Gegensatz zur Benzoesäure bei Zimmertemperatur den für diese Adsorptionsmessungen sehr günstigen Dampfdruck von $\sim 10^{-1}$ Torr. Das Adsorptionsgleichgewicht ist jetzt schon nach einigen Minuten erreicht.

Die IR-Spektren von Phenol und Natriumphenolat in KBr und von Phenol, adsorbiert an NaCl, KBr, NaF und BaF_2 , zeigt Abb.18. Auch bei längerer Verbindung der Küvette mit dem Vorratsgefäß (~ 1 Stunde) konnten bei Adsorption an Fluoriden keine zu weniger stark gestörten Molekülen gehörenden Wellenzahlen gefunden werden. Dies schließt eine auf die erste adsorbierte zweite Molekülschicht aus. Eine Intensitätsabnahme war nach 24 stdg. Verbindung mit dem Vakuum nicht feststellbar. Das an Chloriden und Bromiden adsorbierte Phenol war im Gegensatz zur Benzoesäure nach 12 stdg. Vakuum völlig entfernt. Auf eine etwas schwächere Wasserstoffbindung zu den Halogenionen der Oberfläche weist auch die jetzt geringere Verschiebung der O-H Valenzschwingung hin (bei Phenol $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$, bei Benzoesäure $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$).

In Tabelle 18 sind für das Phenol die mit der O-H Gruppe verbundenen Schwingungen und einige Ringschwingungen mit von Evans (42) bekannter Zuordnung zusammengefaßt.

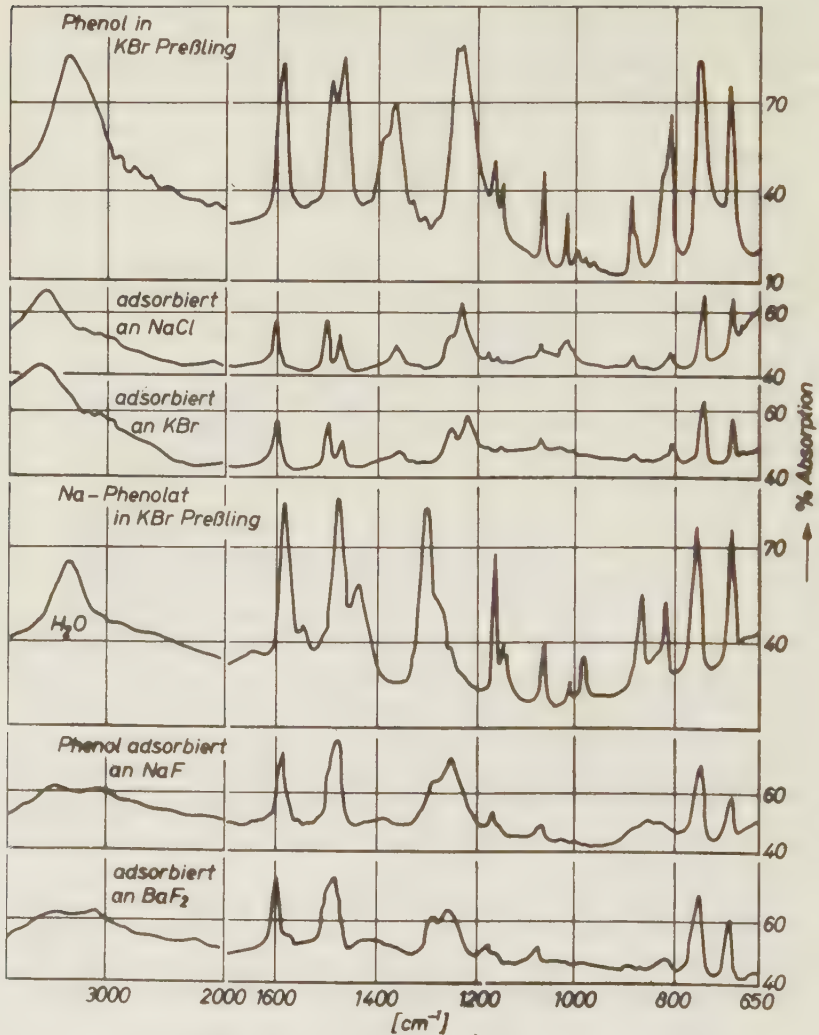


Abb. 18 IR-Spektren von Phenol und Natriumphenolat in KBr und von Phenol adsorbiert an NaCl, KBr, NaF und BaF_2

Tabelle 18 IR-Spektren des Phenol (cm^{-1})

Schwingung		gasf.	flüs.	fest	adsorbiert an				Nä-Phenolat
		(42)		in KBr	NaCl	KBr	NaF	BaF ₂	in KBr
O-H	Val.	3653	3350	3235	3370	3400	-	-	-
Ring	Val.b ₁	1606	1597	1598	1600	1600	1595	1595	1593
Ring	Val.a ₁	1501	1500	1501	1505	1503	1490	1490	1485
Ring	Val.								
und		1343	1362	1370	1365	1358	-	-	-
O-H	Def.Ch.								
C-O	Val.								
und		1260	1252	1252	1250	1253	1290	1290	1305
Ring	Val.Ch.								
O-H	Def.								
und		1172	1228	1235	1228	1220	1254	1253	-
Ring	Val.Ch.								
C-H	Def.b ₁	1150	1152	1153	1155	1153	1153	1153	1155
C-H	Def.a ₁	1167	1168	1169	1170	1170	1170	1170	1170

Die angegebenen Symmetrieklassen a_1 , a_2 , b_1 und b_2 beziehen sich auf die Symmetriegruppe C_{2v} . Für das Phenol wird dabei die O-H Gruppe als ein Massenpunkt angenommen (43).

Die bei 1343 cm^{-1} und 1172 cm^{-1} mit Ring Valenz- und O-H Deformationscharakter angegebenen Schwingungen verhalten sich bei Deuterierung (Verschiebung nach kleineren Wellenzahlen) und Assoziation (Verschiebung nach größeren Wellenzahlen) wie O-H Deformationsschwingungen (43). Die zur Deformation des C-O-H Winkels aufzuwendende Energie verteilt sich auf zwei Schwingungen. Als Kopplungspartner der O-H Deformationsschwingung wird eine bei 1300 cm^{-1} liegende Ringschwingung angenommen, die durch Wechselwirkung mit der O-H Deformationsschwingung eine starke Intensitätsverstärkung erfährt (43).

Die intensive Bande des Natriumphenolats wurde von Davies und Jones (44) der C-O Valenzschwingung des Ions zugeordnet.

Das Phenol wird nach de Boer an der Salzoberfläche liegend adsorbiert (6). Der O-H Dipol ist zu den Fluorionen gerichtet und der Phenylrest durch van der Waals-Kräfte parallel zur Oberfläche gelagert.

Das IR-Spektrum des an Chloriden und Bromiden adsorbierten Phenol entspricht etwa dem Spektrum des flüssigen Phenol mit den bei Wasserstoffbrückenbindung zu erwartenden Veränderungen, die bei der Adsorption an Chloriden wieder etwas stärker sind als an Bromiden. Bei der Adsorption an Fluoriden wurden wieder stärkere Veränderungen der Wellenzahlen gemessen. Das Spektrum ist in Richtung des Natriumphenolatspektrums verschoben. Es stimmt jedoch nicht völlig mit diesem überein, wie es noch für die Spektren der an Fluoriden adsorbierten Benzoesäure gemessen wurde.

Das von de Boer (6) gemessene Elektronenspektrum des an CaF_2 adsorbierten p-Nitrophenol liegt ebenfalls zwischen den Spektren des p-Nitrophenol und des p-Nitrophenolations ($3160 \text{ \AA}$ p-Nitrophenol, $3700 \text{ \AA}$ adsorbiertes p-Nitrophenol, $4000 \text{ \AA}$ p-Nitrophenolation). Das elektrostatische Feld des Fluorions setzt also die Wirkung des Wasserstoffions der Hydroxylgruppe auf den Molekülrest zurück. Das Infrarotspektrum des adsorbierten p-Nitrophenol konnte in dieser Arbeit nicht gemessen werden, da der Dampfdruck zu gering ist. Bei den Messungen von de Boer und Mitarbeiter blieb das p-Nitrophenol in zugeschmolzenen Glaskolben einige Wochen mit den vakuumsublimierten Salzsichten in Verbindung. Dagegen konnten die Infrarotspektren von o-Nitrophenol das bei 20°C einen Dampfdruck von etwa 10^{-1} Torr besitzt, im adsorbierten Zustand gemessen werden.

Im o-Nitrophenol liegt bekanntlich eine starke intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen der O-H Gruppe und $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \nearrow \end{smallmatrix}$ Gruppe vor (3, 21, 45). Im Infrarotspektrum wird auch in sehr verdünnten Lösungen nicht die normale O-H Valenzschwingungsbande, sondern unabhängig von der Konzentration der Lösung eine sehr breite, weit nach niedrigen Wellenzahlen verschobene Adsorptionsbande gemessen.

Die erhaltenen Wellenzahlen der bei der Adsorption des o-Nitrophenol stark beeinflussten Normalschwingungen sind in Tabelle 19 zusammengefaßt. Die Zuordnung der Wellenzahlen ist aus einer Arbeit von Katritzky (45) bekannt.

Tabelle 19 IR-Spektren des o-Nitrophenol (cm^{-1})

Schwingung		in CCl_4	in KBr	adsorbiert an	
				BaCl_2	BaF_2
O-H	Val.	3240w	3260w	-	-
$\text{N}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O}$	Val. asym.	1535s	1535s	1535s	1555s
Ring	Val. a_1	1479s	1475s	1480s	1515s
Ring	Val. b_1	1460m	1455m	1460m	1460w
O-H	Def.	1380w	1375w	1355w	-
$\text{N}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O}$	Val. sym.	1331s	1333m	1334m	1338m
O-H	Def.	1184m	1180m	1200w	-

w weich m mittel s stark (Intensität)

Für das an BaCl_2 adsorbierte o-Nitrophenol kann die Lage der O-H Valenzschwingung wegen zu geringer Intensität nicht angegeben werden. Die Veränderungen beider O-H Deformationsschwingungen zeigen jedoch, daß die Adsorption an der O-H Gruppe erfolgt. Es scheint aber die innere Wasserstoffbrücke noch vorzuliegen, da die zur $\text{N}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O}$ Gruppe gehörenden Valenzschwingungen unverändert bleiben. Bei der Adsorption des o-Nitrophenol an BaF_2 wurden wie schon bei der Benzoesäure und dem Phenol keine zu O-H Schwingungen gehörenden Wellenzahlen gemessen.

Die intramolekulare Wasserstoffbrücke scheint bei der Adsorption an Fluoriden infolge der sich sichtlich bildenden starken Wasserstoffbrücke zu den Fluorionen der Oberfläche aufgebrochen zu sein. Dies zeigen auch die stärkeren Veränderungen der Wellenzahlen beider $\text{N}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O}$ Valenzschwingungen. Die starke Veränderung einer Ringschwingung von 1480 cm^{-1} nach 1515 cm^{-1} läßt die Kopplung dieser Schwingung mit einer $\text{N}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O}$ Valenz- oder O-H Deformationsschwingung erkennen. Alle anderen im Spektrum des adsorbierten o-Nitrophenol gemessenen Wellenzahlen bleiben gegenüber den Wellenzahlen des o-Nitrophenol in CCl_4 ungeändert.

Die angegebenen Beispiele zeigen, daß für Moleküle mit O-H Gruppen (Alkohole, Phenole, Säuren) aus den Veränderungen der im adsorbierten Zustand gemessenen Spektren-ähnlich wie bei der Deuterierung oder Verhalten in verschiedenen Lösungsmitteln-etwas über die Zugehörigkeit der gemessenen Wellenzahlen zu den Normalschwingungen ausgesagt werden kann.

Ähnliches gilt für an Fluoriden adsorbierte Moleküle mit C=O Gruppen (z.B. p-Benzochinon).

Es wurden auch die IR-Spektren von p-Dichlorbenzol und Anilin gemessen. Gegenüber dem in KBr gemessenen Spektrum betrug die Veränderungen der im adsorbierten Zustand (auch an Fluoriden) erhaltenen Wellenzahlen maximal 10 cm^{-1} .

Auch die Veränderungen der Wellenzahlen in den Spektren der in dieser Arbeit behandelten an Chloriden und Bromiden adsorbierten Moleküle (p-Benzochinon, Benzoesäure, Phenol) waren gering. Die gemessenen Wellenzahlen lagen den Werten im ungestörten Molekül näher als die im festen Zustand erhaltenen.

Es können also im adsorbierten Zustand neben stark geänderten Spektren bei entsprechender Wahl des Adsorbers fast ungeänderte Spektren gemessen werden.

Dies kann für spezielle Probleme von Bedeutung sein. So können Spektren von Stoffen, die in den für das IR-Gebiet gebrauchten Lösungsmitteln unlöslich sind, im adsorbierten Zustand gemessen werden. Von schwer trennbaren Gemischen können bei verschiedenem Dampfdruck oder verschiedener Adsorptionsenergie der Komponenten getrennte Spektren erhalten werden.

VI Zusammenfassung

Es wurden die Infrarotspektren von organischen Molekülen gemessen, die an Alkali- und Erdalkalihalogeniden adsorbiert waren. Die Halogenide waren auf infrarotdurchlässige Unterlagen in einer Spezialkuvette aufsublimiert.

Die in den Infrarotspektren der adsorbierten Moleküle auftretenden Veränderungen der Wellenzahlen gegenüber dem normalen Spektrum wurden diskutiert.

Für das p-Benzochinon, das an Fluoriden adsorbiert war, wurden Wellenverschiebungen der C=O und C-C Valenzschwingungen von 150 cm^{-1} und 100 cm^{-1} gemessen. Bei der Adsorption an NaF erschienen im Infrarotspektrum 5 neue Linien, von denen 4 mit C-H Raman-Deformationslinien des normalen p-Benzochinon fast völlig übereinstimmen. Auch das Elektronenspektrum zeigte eine neue Bande bei 6200 Å , die einer Charge Transfer-Absorptionsbande mit p-Benzochinon als Acceptor- und dem Fluorion als Donatorkomponente zugeordnet wurde.

Mit der Wilson-Methode wurden aus den Wellenzahlen des p-Benzochinon und des deuterierten p-Benzochinon die ebenen Kraftkonstanten des Moleküls in den infrarotaktiven Symmetrieklassen b_{2u} und b_{3u} berechnet. Die erhaltenen Kraftkonstanten zeigen durch Vergleich mit den Kraftkonstanten isolierter Einfach- und Doppelbindungen in ähnlichen Molekülen, daß am Grundzustand des p-Benzochinon polare Resonanzstrukturen mit benzoider Ringstruktur beteiligt sind.

Mit jetzt bekannten Kraftkonstanten konnten die Wellenzahlen der Raman-aktiven Schwingungen in den Symmetrieklassen a_g und b_{1g} berechnet werden, die mit den bekannten Wellenzahlen des Raman-Spektrums recht gut übereinstimmen.

Die Infrarotspektren von an Chloriden und Bromiden adsorbierter Benzoessäure und adsorbierten Phenol zeigten die für Wasserstoffbrückenbindung zu den Halogenionen der Oberfläche zu erwartenden Veränderungen. Die bei der Adsorption an Fluoriden erhaltenen Infrarotspektren waren den Spektren ihrer Salze ähnlich. Die starken Veränderungen wurden durch symmetrische Wasserstoffbrückenbindung zu den Fluorionen der Oberfläche erklärt.

Literaturverzeichnis

- 1) E.B.Wilson, J.C.Decius und P.C.Cross, Molekular Vibration,
New York 1955
- 2) G.Herzberg, Infrared and Raman Spectra
of Polyatomic Molecules, New York 1951
- 3) L.J.Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules
London 1960
- 4) W.Brügel, Einführung in die Ultrarotspektroskopie,
Darmstadt 1962
- 5) N.Sheppard, Proc. of the Conf. on molecular spektroskopie
277, 1959
- 6) J.H.de Boer, Z. physik. Chemie (B) 3,407; 13,34; 14,149,157;
15,281; 16,397; 17,131; 21,198,278; 25,225,238
- 7) G.Karagounis, O.Peter, Z. Elektrochemie 66,874, 1962
61,827,1097,1957; 63,1120, 1957
- 8) N.Sheppard, D.J.C.Yates, Proc. Roy. Soc. London A238,69,1956
- 9) Y.Kozirowsky, M.Folman, J. Chem. Physik. 51,1509, 1964
- 10) M.Davies, F.E.Prichard, Trans. Faraday Soc. 59,1248, 1963
- 11) T.Anno, A.Sado, Bull. Chem. Soc. Japan 31,734, 1958
- 12) R.Zimmermann, Dissertation Freiburg 1956
- 13) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen,
Berlin, Göttingen ,Heidelberg 1960
- 14) S.Klosky, L.P.L.Woo, R.J.Flannigan, J.Am.Chem.Soc. 49,1280
1927
- 15) W.Kauzmann, Quantum Chemistry, New York 1957
- 16) D.M.Young, A.D.Crowell, Physikalcal Adsorption of Gases,
New York 1962
- 17) W.Kleber, Einführung in die Kristallstruktur,Berlin 1961
- 18) B.L.Crawford, F.A.Miller, J.Chem.Phys. 17,249, 1949
- 19) S.Trotter, Acta Cryst. 13,86, 1960
- 20) D.H.Whiffen, K. Stojiljkovic, Spectrochim. Acta 12,476, 1958
- 21) H.A.Staab, Einf. in die theor. org. Chemie, Weinheim 1962
- 22) R.M.Badger, J. Chem. Phys. 2,128, 1934; 3,170, 1935
- 23) E.Weitz, Angewandte Chemie 158, 1954
- 24) H.Stammreich, R.Forneris, Z. Naturforschung 7a,728, 1952
- 25) R.D.Kross, J.Am. Chem. Soc. 78, 1332, 1955

- 26) R.S.Rasmussen, D.D.Tunnicliff, R.R.Brattain, J.Am. Chem. Soc.
71,1068, 1949
- 27) M.St.C.Flett, J. Chem. Soc. London 1441, 1948
- 28) E.Müller, Dissertation Frankfurt/M. 1964
- 29) H.Hartmann, E.Lorenz, Z.Naturforschung 7a,969, 1952
- 30) J.C.D. Brand, T.H. Goodwin, Trans. Faraday Soc. 53,295, 1957
- 31) M.Okuda, J.Chem. Phys. 25,1083, 1956
- 32) G.Briegleb, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe,
Berlin,Göttingen, Heidelberg 1961
- 33) G.Briegleb, Z. physik. Chemie N.F. 33,181, 1962
- 34) T.L.Bayley, J. Chem. Phys. 28, 792, 1958
- 35) H.Kainer, K.Überle, Ber. dtsh. chem. Gesellschaft
88,1147,1921, 1955
- 36) D.Hadzi, N. Sheppard, Proc. Roy. Soc. London A216,247, 1953
- 37) V.C.Farmer, Spectrochim. Acta 8,374, 1957
- 38) A.Tolk, H.J. van der Molen, Chem. Weekblad 53,656, 1957
- 39) R.Mecke, Coll. of the Inst. of Physik. Chemie Freiburg
- 40) R.E.Rundle, M.Parasol, J. Chem. Phys.
19, 1205, 1951; 20,1487, 1952
- 41) H.H.E.Cardwell, J.D.Dunitz, L.E.Orgel, J.Chem.Soc. London
3740, 1953
- 42) J.C.Evans, Spectrochim. Acta 16, 1383, 1960
- 43) R.Mecke, G.Rossmay, Z. Elektrochemie 59,866, 1955
- 44) M.Davies, R.L.Jones, J. Chem. Soc. London 120, 1954
- 45) L.Katritzky, J. Chem. Soc. London 3670, 1959

Anhang Programm zur Berechnung der Kraftkonstanten

```

'BEGIN'
'INTEGER' NK, N, I, J, ZAHL;
'REAL' QS, EPSI, DEL, RELTA;
'BOOLEAN' SUCCESS;

'ARRAY' G2, G3[0:10,0:10], KK, HK, KA, DII, DIII, CII, CIII[0:10];

'PROCEDURE' STEEPEST DESCENT (FX, N, XA, HA, EPS, DELTA, DRUCK)
    RESULTATE: (X, Y, HEUREKA);

'VALUE' EPS, DELTA, DRUCK;
'INTEGER' N; 'REAL' FX, Y, EPS, DELTA; 'ARRAY' XA, HA, X; 'BOOLEAN' DRUCK, HEUREKA;

'BEGIN'

'COMMENT'
ERLAUTERUNG DER PROCEDURE STEEPEST DESCENT (K. HELFRICH)
STEEPEST DESCENT DIENT ZUM NUMERISCHEN MINIMISIEREN EINER FUNKTION VON N VARIABLEN UND
SOLL NUR BENUTZT WERDEN, FALLS DIE PARTIELLEN ABLEITUNGEN DIESER FUNKTION NICHT IN EIN-
FACHER WEISE GEBILDET WERDEN KOENNEN.
ZUM VERFAHREN (STAERKSTER ANSTIEG, GRADIENTENVERFAHREN) VGL. E. STIEFEL, EINFUEHRUNG
IN DIE NUMERISCHE MATHEMATIK, 1963, S.159
FX VERTRITT EINEN VON N VARIABLEN  $X = (X[1] \text{ BIS } X[N])$  ABHAENGIGEN AUSDRUCK, DER AUSSERDEM
VON BELIEBIG VIELEN, VOR AUFRUF VON STEEPEST DESCENT DEFINIERTEN PARAMETERN ABHAENGEN
DARF UND I.A. EINE PROZEDURGROSSE DARSTELLT.
FX WIRD DURCH NAMENSAUFRUF EINGEBRACHT, ABHAENGIG VON DEN EBENFALLS DURCH NAMENSAUFRUF
EINGEBRACHTEN GEBUNDENEN VARIABLEN X UND N (JENSEN-TECHNIK).
XA = (XA[1] BIS XA[N]) IST EIN NAEHERUNGSWERT FUER DIE GESUCHTE MINIMALSTELLE X VON FX.
HA = (HA[1] BIS HA[N]) IST DER GESCHAETZT FEHLER VON XA (WOBEI DIE HACK] POSITIVE ZAH-
LEN SIND).

JEDER SCHRITT DES VERFAHRENS BESTEHT AUS 2 TEILEN :
1) NAEHERUNGSWEISE BERECHNUNG DES GRADIENTEN VON FX AN DER NAEHERUNGSSTELLE X MITTELS
VORHAERTSGENOMMENER DIFFERENZENQUOTIENTEN. H[K] IST BEIM ERSTEN SCHRITT GLEICH 0,1-
HACK] UND WIRD NACH JEDEM ERFOLGREICHEN SCHRITT AUF 0,2 DES ALTEN WERTES ABGESENKT.
2) NAEHERUNGSWEISE BERECHNUNG DER MINIMALSTELLE VON FX AUF EINER GERADEN DURCH X MIT DER
IN 1) BESTIMMTEN GRADIENTENRICHTUNG. (VERFAHREN : ZWEIMALIGE GLOBALE PARABOLISCHE
APPROXIMATION NACH MULLER) NEUBERECHNUNG VON X UND YC = WERT VON FX AN DER NEUEN STEL-
LE X.

```

DIE PARAMETER DELTA UND EPS REGELN DEN ABRUCH DES VERFAHRENS, HEUREKA GIBT AN, WELCHES DER IM FOLGENDEN ANGEGEBENEN ABRUCHKRITERIEN BEIM ABRUCH ERFÜLLT WAR. ABRUCH ERFOLGT IN FOLGENDEN 2 FÄLLEN:

- 1) DER RELATIVE UNTERSCHIED ZWEIER ZUR BERECHNUNG DER DIFFERENZENQUOTIENTEN BENÖTIGTEN FUNKTIONSWERTE IST KLEINER ALS DELTA. DIE VARIABLE HEUREKA WIRD = FALSE GESETZT.
- 2) DER KARTESISCHE ABSTAND ZWEIER NÄHERUNGSSTELLEN $X[i]$ (i -TER SCHRITT) UND $X[i+1]$ ($i+1$ -TER SCHRITT) IST KLEINER ALS EPS. DIE VARIABLE HEUREKA WIRD = TRUE GESETZT.

FALLS DRUCK = TRUE WERDEN FOLGENDE BEI DER ITERATION AUFTRETENDE ZWISCHENGROSSEN PROTOKOLLIERT:

O, FAK1, FAK2, FAKC (GERADENKOORDINATEN VON HILFSPUNKTEN AUF DER GERADEN MIT GRADIENTEN-STEIGUNG)

X[1] BIS X[N] (NÄHERUNGSMINIMALSTELLE, ENTSPRICHT FAKC)

YS, YH, YP, YC (FUNKTIONSWERTE FÜR DIE HILFSPUNKTE, YC = NÄHERUNGSMINIMALWERT, WERT VON FX AN DER FAKC ENTSPRECHENDEN NÄHERUNGSMINIMALSTELLE).

NACH ABRUCH DES VERFAHRENS HAT X DEN WERT DER ZULETZT GEFUNDENEN NÄHERUNGSMINIMALSTELLE, Y IST DANN DER X ZUGEDORNETE WERT VON X, ALSO DER ZULETZT GEFUNDENE NÄHERUNGSMINIMALWERT.

K. HELFRICH 18.1.1965;

*INTEGER K;

*REAL XK, YS, SUM, HK, DFXK, HBETR, GRADBETR, FAK1, FAK2, FAKC, YH, YP, YC, SUMY, Uo, U1, U2;

*ARRAY XS, H, DFX[1:N];

*COMMENT AKLAUF;

HBETR := 0;

*FOR K := 1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'

*BEGIN

 XSE[K] := X[K] := XAK[K]; HK := 0.1*HAK[K]; H[K] := HK;

 HBETR := HBETR + HK*HK

*END;

HBETR := SQRT(HBETR);

YS := FX;

ITERATION:

*COMMENT GRADIENT NÄHERUNGSWEISE;

SUM := 0;

*FOR K := 1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'

*BEGIN

 XK := X[K]; HK := H[K];

 X[K] := XK + HK;

 DFXK := FX - YS; PRINT (K, DFXK + YS);

 X[K] := XK;

 *IF ABS(DFXK) 'LESS' DELTA*ABS(YS) 'THEN'

 *BEGIN HEUREKA := 'FALSE'; 'GO TO' FINIS 'END';

 DFXK := DFXK/HK;

 SUM := SUM + DFXK*DFXK;

 DFXK := DFXK

*END K;

GRADBETR := SQRT(SUM);

*COMMENT HILFSPUNKT;

FAK1 := 1 + HBETR/GRADBETR;

*FOR K := 1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' X[K] := X[K] - FAK1*DFX[K];

YH := FX;

```

'COMMENT' PRAEDIKTOR-PUNKT;
FAK2 := 0.5-FAK1-FAK1-SUM/(YH-YS+FAK1-SUM);
'FOR' K := 1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' X[K] := XS[K] - FAK2-DFX[K];
YP := FX;

'COMMENT' KORREKTOR-PUNKT;
SUMY := (ABS(YS) + ABS(YH) + ABS(YP))-DELTA;
'IF' ABS(YP-YS) 'LESS' SUMY 'OR' ABS(YH-YS) 'LESS' SUMY 'OR' ABS(YP-YH) 'LESS' SUMY
'THEN'
'BEGIN'
    YC := YP; FAKC := FAK2;
    'GO TO' ITEND
'END';

U0 := YS/(FAK1-FAK2); U1 := YH/(FAK1-(FAK1 - FAK2)); U2 := YP/(FAK2-(FAK2 - FAK1));
FAKC := U0-(FAK1+FAK2) + U1-FAK2 + U2-FAK1;
FAKC := 0.5 - FAKC/(U0 + U1 + U2);
'FOR' K := 1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' X[K] := XS[K] - FAKC-DFX[K];
YC := FX;

'IF' DRUCK 'THEN'
'BEGIN'
    WRITE('')
    ''); PRINT(0,FAK1, FAK2, FAKC); WRITE('')
    ''); 'FOR' K := 1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
        'BEGIN'
            TYPE(X[K]); WRITE('' '')
        'END';
        PRINT(YS, YH, YP, YC);
'END' DRUCK;

ITEND:
'COMMENT' VERRINGERUNG DER SPANNEN;
'IF' YP 'LESS' YS 'AND' YC 'LESS' YP 'THEN'
'BEGIN'
    'FOR' K := 1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' H[K] := 0.2-H[K];
    HBETR := 0.2 - HBETR
'END';

'COMMENT' ENTSCHEIDUNG UEBER FORTSETZUNG;
'IF' ABS(FAKC-GRABETR) 'NOT LESS' EPS 'THEN'
'BEGIN'
    YS := YC;
    'FOR' K := 1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' XS[K] := X[K];
    'GO TO' ITERATION
'END';

HEUREKA := 'TRUE';

FINIS: Y := YC

'END' STEEPEST DESCENT;

```

```

*REAL* *PROCEDURE* QUADRATSUMME (KK, G2, G3, N, D11, D111, RELTA);
*VALUE* N, RELTA;
*INTEGER* N;
*ARRAY* KK, G2, G3, D11, D111;
*REAL* RELTA;

```

```

*BEGIN*
*INTEGER* J, I, L, ZAHL;
*REAL* S, P2, P3, S2, S3, FIL, UNTER;
*ARRAY* F, H2, H3[1:N, 1:N], C11, C111[0:N];

```

```

*PROCEDURE* RUTISHAUSER (A, N, EPS, TIM) EIGENWERTE: (Q) KONTROLLE: (DIFF);
*VALUE* N, EPS, TIM;
*INTEGER* N, TIM; *REAL* EPS, DIFF; *ARRAY* A, Q;
*BEGIN*

```

```

*COMMENT*
DIE PROZEDUR RUTISHAUSER ERMITTELT DIE EIGENWERTE Q DER NICHT NOTWENDIG SYMMETRISCHEN MATRIX
A VOM GRAD N, FALLS SAEMTLICHE EIGENWERTE REELL UND IHRE BETRAEGE VERSCHIEDEN SIND.
(N DARF IN DIESER VERSION NICHT GROSSER ALS 6 SEIN.)
DIE ITERATION NACH DEM QD-ALGORITHMUS WIRD ABGEBROCHEN, FALLS DIE K-TIM -TE UND DIE
(K+1)-TIM -TE NAEHERUNG FUER JEDEN EIGENWERT Q[I] SICH DEM BETRAG NACH RELATIV UM NICHT MEHR ALS
EPS UNTERSCHIEDEN, ODER FALLS KMAX = 20 UEBERSCHRITTEN IST. DIFF IST DIE (RELATIVE) ABWEICHUNG
DER SUMME DER BERECHNETEN EIGENWERTE Q[I] VON DER SPUR DER MATRIX A (FALLS SPUR(A) UNGLEICH 0).
DIE MATRIX A BLEIBT ERHALTEN.

```

NACH:

H. RUTISHAUSER, DER QUOTIENTEN-DIFFERENZEN-ALGORITHMUS, BIRKHAUSER BASEL 1957;

```

*INTEGER* I, J, K, L, SIG, NM1;
*REAL* SPA, SPN, ALF, BET, SUM, SUM2, SPUR, XS1, YS1;
*ARRAY* AZ[1 : N-1], XA, XN, YA, YN, E, Z, W [0:6];

```

```

*COMMENT* BQ-ALGORITHMUS VON LANCZOS, ANLAUF;
*FOR* I:=1 *STEP* 1 *UNTIL* N *DO*
XA[I]:=-YA[I]:=0;

```

```

XN[1]:=0.123456789; XN[2]:=-0.928523578; XN[3]:=0.567287156;
XN[4]:=-0.407100367; XN[5]:=-0.406383945; XN[6]:=-0.934390734;
YN[1]:=0.551871102; YN[2]:=-0.785517891; YN[3]:=-0.698074680;
YN[4]:=0.289541469; YN[5]:=0.559918258; YN[6]:=-0.509205047;

```

```

SPA:=0;
*FOR* I:=1 *STEP* 1 *UNTIL* N *DO*
SPA:=-SPA + XN[I]*YN[I];

```

```

J := 0;
'FOR' I := 1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
'BEGIN' 'FOR' K := 1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' AZ[J,K] := A[I,K]; J := J+N 'END';
BET := 0; E[0] := 0; NM1 := N-1; DIFF := 1;

'COMMENT' BD-ALGORITHMUS, REKURSION;
'FOR' SIG := 1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
'BEGIN'
J := 0; ALF := 0;
'FOR' I := 1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
'BEGIN'
SUM := SUM2 := 0; L := 1;
'FOR' K := 1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
'BEGIN' SUM := SUM + AZ[J,K] * XN[K]; SUM2 := SUM2 + AZ[L] * YN[K]; L := L+N 'END' K;
J := J+N; Z[I] := SUM; W[I] := SUM2; ALF := ALF + SUM * YN[I]
'END' I;
ALF := ALF/SPA;
Q[SIG] := ALF - E[SIG-1];
SPN := 0;
'FOR' I := 1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
'BEGIN'
XS1 := Z[I] - ALF * XN[I] - BET * XA[I];
YS1 := W[I] - ALF * YN[I] - BET * YA[I];
SPN := SPN + XS1 * YS1;
XA[I] := XN[I]; YA[I] := YN[I]; XN[I] := XS1; YN[I] := YS1
'END' I;

'IF' SIG 'LESS' N 'THEN'
'BEGIN' BET := SPN/SPA; E[SIG] := BET/Q[SIG]; SPA := SPN 'END'
'END' SIG;

'COMMENT' PROGRESSIVER QD-ALGORITHMUS;
'FOR' K := 1 'STEP' 1 'UNTIL' 20 'DO'
'BEGIN'
'FOR' SIG := 1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO' XA[SIG] := Q[SIG];
'FOR' I := 1 'STEP' 1 'UNTIL' TIM 'DO'
'BEGIN'
'FOR' SIG := 1 'STEP' 1 'UNTIL' NM1 'DO'
'BEGIN'
Q[SIG] := Q[SIG] + (E[SIG] - E[SIG-1]);
E[SIG] := E[SIG] - Q[SIG+1]/Q[SIG]
'END' SIG;
Q[N] := Q[N] - E[NM1]
'END' I;

'FOR' SIG := 1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
'IF' ABS(Q[SIG] - XA[SIG]) 'GREATER' EPS * ABS(Q[SIG]) 'THEN' 'GO TO' NEU;
'GO TO' FINIS;
NEU :=;
'END' K;

```

```

DIFF := -1;

FINIS:  SUM := SPUR := 0;
'FOR' I := 1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
'BEGIN'
    SPUR := SPUR + A[I,1];
    SUM := SUM + Q[I]
'END' I;
DIFF := DIFF-ABS(SUM-SPUR);
'IF' SPUR 'NOT EQUAL' 0 'THEN' DIFF := DIFF/ABS(SPUR)

'END' RUTISHAUSER;

```

```

F[1,1]:=1.51*KK[1];
F[1,2]:=F[2,1]:=0;
F[1,3]:=F[3,1]:=0;
F[1,4]:=F[4,1]:=0;
F[1,5]:=F[5,1]:=0;
F[2,2]:=KK[2];
F[2,3]:=F[3,2]:=1.414*KK[3];
F[2,4]:=F[4,2]:=1.60*KK[4];
F[2,5]:=F[5,2]:=0;
F[3,3]:=KK[5];
F[3,4]:=F[4,3]:=1.53*KK[6];
F[3,5]:=F[5,3]:=0;
F[4,4]:=1.16*KK[7];
F[4,5]:=F[5,4]:=0;
F[5,5]:=5.07;

```

Kraftkonstantenmatrix des
p-Benzochinon.
Symmetrieklasse b_{3u}

```

'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
'FOR' J:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
'BEGIN'
S2 := S3 := 0;

```

```

'FOR' L := 1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
'BEGIN'
FIL := F[I,L];
S2 := S2 + FIL * G2[L,J];
S3 := S3 + FIL * G3[L,J]
'END';

```

Matrizenmultiplikation FG

```

H2[I,J] := S2;
H3[I,J] := S3;
'END';
RUTISHAUSER(H2,N,RELTA, 20,C11,UNTER);
RUTISHAUSER(H3,N,RELTA, 20,C111,UNTER);

```

Berechnung der Eigenwerte

```

S:=0;
'FOR' J:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
'BEGIN'
P2:=(C11[J]-D11[J])/(D11[J]+0.9);
P3:=(C111[J]-D111[J])/(D111[J]+0.9);
S := S + P2*P2 + P3*P3;
'END';

```

Bildung der Quadratsumme

$$\sum \left(\frac{\lambda_{i \text{ gem.}} - \lambda_{i \text{ ber.}}}{\lambda_{i \text{ gem.}} + 0.9} \right)^2$$

```
'FOR' J:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
PRINT(C11[J], D11[J], C111[J], D111[J]);
```

```
QUADRATSUMME := S
'END' QUADRATSUMME;
```

```
"
READ (N) ;
```

```
'FOR' I := 1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
'FOR' J := 1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
```

```
READ (G2 [I,J]);
```

```
'FOR' I:= 1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
'FOR' J:= 1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
```

```
READ (G3[I,J]);
```

```
READ (NK) ;
'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' NK 'DO'
READ (KA[I]);
```

```
'FOR' I:= 1 'STEP' 1 'UNTIL' NK 'DO'
READ (HK[I]);
```

```
'FOR' I :=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
READ (D11[I]);
'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
READ (D111[I]);
```

```
READ (EPSI);
READ (DEL) ;
READ (RELTA);
READ (ZABL);
```

```
STEEPEST DESCENT ( QUADRATSUMME ( KK, G2, G3, N, D11, D111, RELTA), NK, KA, HK EPSI,
DEL, 'TRUE', KK, QS, SUCCESS);
```

```
PRINT (SUCCESS, QS);
'FOR' I:= 1 'STEP' 1 'UNTIL' NK 'DO'
PRINT ( I, KK[I]);
'END'
```

5,
 0.177, -0.119, 0.048, 0.005, -0.0364,
 -0.119, 0.205, -0.061, -0.047, -0.039,
 0.048, -0.061, 0.1666, 0.129, -0.061,
 0.005, -0.047, 0.129, 0.97, -0.022,
 -0.0364, -0.039, -0.061, -0.022, 1.075,

G-Matrix des p-Benzochinon
 b_{3u}

0.177, -0.119, 0.048, 0.005, -0.0364,
 -0.119, 0.205, -0.061, -0.047, -0.039,
 0.048, -0.061, 0.1666, 0.129, -0.061,
 0.005, -0.047, 0.129, 0.54, -0.022,
 -0.0364, -0.039, -0.061, -0.022, 0.58,

G-Matrix des deuter. p-Benzochinon
 b_{3u}

7,
 0.695, 5.1, 1.1, -0.4, 8.15, -0.25, 0.79, Anfangskraftkonstanten

0.02, 0.1, 0.1, 0.03, 0.05, 0.02, 0.01, angegebene Fehler der Kraft-
 konstanten.
 5.52, 1.495, 1.00, 0.67, 0.098, gemessene Wellenzahlen
 3.04, 1.423, 0.94, 0.385, 0.095,

ν_9 , ν_8 , ν_6 , $2\nu_6$,

Minimalgrößen für den Abbruch
 der Rechnung in steepest desc.
 und Rutishauser.

Meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. H. Hartmann danke ich sehr herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine Unterstützung und sein reges Interesse am Fortgang der Arbeit.

Herrn Studien-Assessor K. Helfrich habe ich für die Überlassung von Rechenprogrammen und für die Hilfe bei der Programmierung zu danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft , die durch Gewährung von Sach- und Personalmitteln diese Arbeit entscheidend gefördert hat, bin ich zu besonderem Dank verpflichtet.

Lebenslauf

Als Sohn des Obergeringieurs Willi Luchterhand und seiner Ehefrau Hilde Luchterhand, geb. Maass bin ich am 23.6.1936 in Neubrandenburg geboren. Nach Besuch der dortigen Volksschule von Ostern 1942 bis Juni 1951 trat ich in die Neubrandenburger Oberschule ein. Dort bestand ich im Juli 1955 die Reifeprüfung. Danach begann ich mit einem Praktikum das Studium an der Verkehrshochschule in Dresden.

Im Februar 1956 übersiedelte ich in die Bundesrepublik, wo ich im Oktober 1956 in Giessen die für Sowjetzonenabiturienten erforderliche Ergänzungsprüfung bestand. Im Wintersemester 1956 begann ich an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main mit dem Studium in der Fachrichtung Physik. Im Mai 1959 bestand ich die Diplom-Vorprüfung für Physiker.

Seit Herbst 1960 arbeite ich im Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Hartmann. Ich führte dort zunächst meine Diplomarbeit über das Thema "Untersuchungen der Verwendung des Gasszintillationszählers mit Argon, Krypton, Xenon zur Messung radioaktiver Strahlung" aus. Seit September 1962 bin ich mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt.

